



UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR

جامعة سعيدة - د. مولاي الطاهر

Faculté des Sciences et Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département de Science de la matière

قسم علوم المادة

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en **Physique**

Spécialité : **physique des rayonnements**

Intitulé :

Étude des propriétés structurales et électroniques du composé hexafluoro
chromate de césium

Présenté par :

Oumekeltoum Kaddouri

Soutenu le 19/06/2025, devant le jury composé de :

Pr. AMARA Kadda	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Président
Dr. BOUTALEB Habib	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrant
Pr. EL KEURTI Mohammed	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Co-Encadrant
Pr ZEMOULI Mostefa	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examineur

Année universitaire 2024/2025

Remerciement

Alhamdulillah, je rends grâce à Allah, le Tout-Puissant, pour Sa guidance et Ses bienfaits qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Ce mémoire a été réalisé au **Laboratoire d'Études Physico-Chimiques** de l'Université de Saïda (LEPC), sous la direction conjointe de **Dr BOUTALEB Habib** et du **Professeur El KEURTI Mohammed**.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **mon encadreur, Dr BOUTALEB Habib**, ainsi qu'à **mon Co-encadreur, le Professeur El KEURTI Mohammed**, pour leurs précieux conseils, leur accompagnement constant, et la confiance qu'ils m'ont témoignée tout au long de ce travail.

Je suis très honoré que **les Professeurs Kadda Amara et Mustefa Zemouli** aient accepté de faire partie du **jury de ma soutenance**, je les remercie sincèrement pour leur disponibilité, leur bienveillance et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements aux **Docteurs Mohamed KETEB et Zoheir AKIL, membres du laboratoire LEPC**, pour leur soutien, leurs conseils avisés et leur disponibilité constante tout au long de ce travail.

J'adresse également toute ma reconnaissance à nos chers professeurs : **H. Houcine, B. Doumi, F. Saadaoui, T. Djaafri, A.Djaafri, N. Benhelima**, pour la richesse de leur enseignement et leur engagement.

Je remercie enfin **l'ensemble des enseignants et du personnel du Département de Physique**, pour leur accueil, leur soutien, et leur contribution à ma formation.

Dédicace

Grâce à mon Dieu

Je dédie ce diplôme :

À **ma chère mère**, main invisible et force tranquille, dont le courage silencieux a été mon pilier chaque jour.

À **mon père**, dont le front couvert de sueur et les prières sincères ont éclairé mon chemin comme une lumière constante.

À **mes frères et sœurs** : Fatima, Abdel Rahman, Salah Eddine, Hadjer, et Djilali, mon appui indéfectible et ma source de force.

À **mes amis fidèles** : Fatna, Fatima, Abdel Rahman, Hanaa, Meriem, Hadjela, Nariman et Bouchra, pour leur présence et leur soutien tout au long de ce parcours.

Résumé

Dans ce mémoire, nous avons étudié par des calculs ab-initio les propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques du composé Cs_2CrF_6 , une double pérovskite lacunaire de type A_2BX_6 . Les calculs ont été réalisés à l'aide de la méthode des pseudo-potentiels, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation GGA-WC et le code CASTEP. L'optimisation structurale a montré que le composé est stable dans la phase ferromagnétique, avec un paramètre de maille de 8.961 Å. Les constantes élastiques confirment la stabilité mécanique et révèlent un caractère ductile. L'analyse électronique a mis en évidence un comportement demi-métallique : semi-conducteur pour le spin-up (gap de 4.7 eV) et métallique pour le spin-down. L'étude magnétique montre un moment total de 2,00 μB , principalement porté par l'atome de chrome. Ces résultats suggèrent que le Cs_2CrF_6 présente un fort potentiel pour des applications dans le domaine de la spintronique.

Mots clés : pérovskite, spintronique, PP-PW, CASTEP, DFT, GGA-WC.

Abstract

In this study, we conducted *ab-initio* calculations to investigate the structural, electronic, elastic, and magnetic properties of the Cs_2CrF_6 compound, a vacancy-ordered double perovskite of the A_2BX_6 type. The calculations were performed using the pseudo-potential method within the framework of Density Functional Theory (DFT), employing the GGA-WC approximation and the CASTEP code. Structural optimization showed that the compound is stable in the ferromagnetic phase, with a lattice parameter of 8.961 Å. The elastic constants confirm mechanical stability and reveal a ductile character. Electronic analysis indicates a half-metallic behavior: semiconducting in the spin-up channel (with a 4.7 eV band gap) and metallic in the spin-down channel. The magnetic study reveals a total moment of 2.00 μ_B , mainly carried by the Cr atom. These results suggest that Cs_2CrF_6 holds strong potential for applications in spintronic devices.

Keywords: perovskite, spintronic, PP-PW, CASTEP, DFT, GGA-WC.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والميكانيكية والمغناطيسية لمركب Cs_2CrF_6 ، وهو من نوع البيروفسكايت المزدوج الناقص A_2BX_6 ، وذلك باستخدام حسابات *ab-initio*. تم إجراء الحسابات باستخدام طريقة الجهود الكاذبة (*pseudo-potentials*) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، مع استخدام تقريب GGA-WC وبرنامج CASTEP. أظهرت عملية التحسين البنيوي أن المركب مستقر في طور الحديد المغناطيسي (*ferromagnetic*)، مع ثابت شبكة قدره $8.961 \text{ \AA}$. تؤكد الثوابت المرنة على الاستقرار الميكانيكي وتظهر طابعا لنا (قابلا للتشكل). أوضحت الدراسة الإلكترونية أن المركب يظهر سلوكا شبه فلزي (*half-metallic*)، إذ يعمل ك شبه موصل للاتجاه المغزلي "spin-up" بفجوة طاقة قدرها 4.7 eV ، وك معدن للاتجاه المغزلي "spin-down". أما الدراسة المغناطيسية فقد بينت أن العزم المغناطيسي الكلي يبلغ $2.00 \mu\text{B}$ ، ويرجع بشكل رئيسي إلى ذرة الكروم. تشير هذه النتائج إلى أن مركب Cs_2CrF_6 يمتلك إمكانيات واعدة للتطبيقات في مجال الإلكترونيات المغزلية (spintronics).

كلمات مفتاحية : Pérovskite, Spintronique, PP-PW, CASTEP, DFT, GGA-WC

Tables des matières

Remerciements	02
Dédicace	03
Résumé	04
Abstract	05
ملخص	06
Table des matières	07
Liste des figures	11
Liste des tableaux	12
Introduction Générale.....	13
Références bibliographiques	15

Chapitre I. Pérovskite

I.1. Introduction.....	16
I.2. Structure cristalline des pérovskites	17
I.3 Type des pérovskites	18
I.3.A. Pérovskite simple	18
I.3.B. Double Pérovskite	18
I.3.C. Pérovskite en couche	19
I. 4. La famille des pérovskites	20
I. 4.A. pérovskite oxyde	20
I.4.B. Pérovskite halogénées	21
I. 4.C. pérovskite hybrides organique-inorganiques	21

I 5. Pour quoi ces familles sont-elles importantes ?	21
I. 6. Les conditions des stabilités d'une structure pérovskite	22
I. 7. Propriétés des matériaux pérovskites.....	22
a) supraconductivité	23
b) piézoélectricité	23
c) magnétorésistance	23
d) Ferroélectricité.....	23
I.8. Application des pérovskites.....	23
I.9. Les Doubles pérovskites lacunaires.....	23
I.10. Structure cristalline détaillée	25
I.11. Propriétés physique remarquables	26
I.12. Application technologique.....	26
I.13. Les demi-métaux	26
I.14. La spintronique	27
I. Conclusion	28
I. Références bibliographiques.....	29

Chapitre II. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.1. Introduction	32
II.2. Equation de Schrödinger	32
II.3. Approximation de Born Oppenheimer	33
II.4. Approximation de Hartree-Fock	34
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	37
II.5. 1.Les Théorème de Hohenberg et Kohn	37

II.5.1. A. Premier théorème	37
II.5. 1.B. Deuxième théorème.....	38
II.5.2. Les équations de Kohn et Sham	38
II.5.3. Les approximations utilisées en DFT	39
II.5.4. L'approximation de la densité locale (LDA)	40
II.5.5. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	40
II.6. Principe de la méthode FP-LAPW	43
II.7. Méthode de pseudo-potentiel	43
II.8. Qu'est-ce qu'un pseudo-potentiel ?.....	44
II.9. Construction d'un pseudo-potentiel.....	45
II.10. Pseudo-potentiel à norme conservée	46
II.11. Quelques exemples de pseudo-potentiel à norme conserve	47
a) Pseudo-potentiel de Troullier-Martin.....	47
b) Les pseudo-potentiel de Hartwigzen Geodecker Hutter	47
II.12. Les pseudo-potentiels.....	48
II.13. Description schématique de construction du pseudo-potentiel	49
II.14. Théorème de Bloch	50
II.15. Une base d'onde plane	50
II.16. Procédure de génération d'une pseudo-potentiel atomique	51
II.17. Intégration sur la zone de Brillouim et points spéciaux	53
II.18. Le code CASTEP	54
II.19. Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP	55
II.20. Conclusion	55
II. Références bibliographiques	56

Chapitre III. Résultats et discussions

III.1. Introduction	59
III.2. Détail calcul	59
III.3. Propriétés structurelles	61
III.4. Propriétés élastiques	64
III.5. Propriétés électroniques	66
III.6. Propriétés magnétiques	69
III.7. Conclusion	71
III. Références bibliographiques.....	73
Conclusion générale	74

Liste des figures

Chapitre I. Pérovskite

Figure 1- Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale	17
Figure 2- Structure cristalline de pérovskite simple.....	18
Figure 3– Structure cristalline d'ABX ₃ et A ₂ BX ₆	19
Figure 4– Représentation des structures de Sr ₃ Ti ₂ O ₇ et Sr ₄ Ti ₃ O ₁₀	20
Figure 5– La relation entre la structure de la pérovskite archétypale (ABX ₃) et celle de la double pérovskite lacunaire (A ₂ BX ₆).	24
Figure 6– Structure cristalline des doubles pérovskites lacunaires ordonnées cubiques Cs ₂ CrF ₆	25

Chapitre II. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Figure 1- Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	42
Figure 2- Différents types des pseudo-potentiels	46
Figure 3- Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel	49
Figure 4- Méthode de génération d'un pseudo-potential Troullier-Martins	52

Chapitre III. Résultats et discussions

Figure 1- Structures cristallines de ABX ₃ et A ₂ BX ₆	60
Figure 2- Structure cristalline du composé A ₂ BX ₆ en Fm3m cubique. Les vecteurs de réseau et orientation sont affichés. Les octaèdres BX ₆ sont ombrés, les boules violettes aux coins représentant les cations halogénures. Les boules vertes représentent les cations du site A..	60
Figure 3- La structure cristalline de composé Cs ₂ CrF ₆	62
Figure 4- Énergie totale par unité de formule des phases ferromagnétiques (FM), non magnétiques (NM) et antiferromagnétiques (AFM) en fonction du volume pour Cs ₂ CrF ₆	63
Figure 5- Structure de bande électronique pour le composé Cs ₂ CrF ₆	67
Figure 6- Densité d'états (totale et partiels) pour le composé Cs ₂ CrF ₆ à l'état d'équilibre .	69

Chapitre I : Pérovskite

Tableau 1- Evolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance 22

Tableau 2- Principaux composés des doubles pérovskites lacunaires 25

Chapitre III : méthode de calcul

Tableau 1- Position atomique des structures cubiques à face centrée des composés A_2BX_6 ...59

Tableau 2- Paramètres de réseau calculés a_0 ($Å$), le module de compressibilité B_0 (en GPa), leurs dérivées B'_0 par rapport à la pression énergies et totales minimales E_0 (en Ry), pour Cs_2CrF_6 63

Tableau 3- Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), modules de compressibilités B , modules de Young E (GPa), modules de cisaillement G (en GPa), B/G , les facteurs d'anisotropies (A) et coefficients de Poisson ν , température de Debye θ (en K) de Cs_2CrF_6 66

Tableau 4- Les moments magnétiques calculés (en magnéton de Bohr μ_B) de composé Cs_2CrF_6 70

Tableau 5- Tableau de Mulliken, obtenu lors de notre calcul avec le code CASTEP 71

Introduction générale

L'identification et la conception de matériaux cristallins présentant des propriétés électroniques et magnétiques innovantes constituent un domaine de recherche stratégique, notamment en vue d'applications dans la spintronique, les dispositifs multifonctionnels et l'optoélectronique avancée [1]. Dans ce contexte, les doubles pérovskites inorganiques à lacunes ordonnées, de formule générale A_2BX_6 , suscitent un intérêt croissant en raison de leur grande flexibilité structurale, de leur stabilité chimique élevée, ainsi que de leur capacité à combiner des caractéristiques électroniques singulières avec des propriétés magnétiques exploitables [2]. Ces matériaux, généralement exempts d'éléments toxiques, offrent un environnement favorable à l'émergence de phénomènes physiques complexes tels que la demi-métallité, la magnétorésistance etc. ouvrant la voie à des applications dans des dispositifs de nouvelle génération [3].

Parmi les structures cristallines les plus prometteuses figure celle des doubles pérovskites à vacances ordonnées, dans lesquelles la moitié des cations B du réseau classique de type ABX_3 sont remplacés par des lacunes de manière régulière. Cette architecture génère une répartition ordonnée des octaèdres BX_6 isolés, ce qui influe fortement sur les propriétés électroniques, magnétiques et élastiques du matériau. Récemment, plusieurs études théoriques et expérimentales ont mis en lumière le potentiel fonctionnel de ces structures, notamment en ce qui concerne la demi-métallité à température ambiante, la faible conductivité thermique, ou encore la résilience structurale sous contrainte [4].

Dans cette perspective, le composé Cs_2CrF_6 se distingue comme un candidat prometteur, alliant la structure ordonnée des doubles pérovskites à la présence d'un élément de transition magnétique (Cr^{3+}) et d'un halogénure (F^-), favorisant ainsi l'émergence de propriétés électroniques et magnétiques intéressantes, tout en répondant aux exigences de non-toxicité et de stabilité environnementale. Des analyses préliminaires révèlent en effet que Cs_2CrF_6 présente un comportement demi-métallique, le positionnant potentiellement comme matériau fonctionnel dans des dispositifs spintroniques ou optoélectroniques.

Ce travail a donc pour objectif principal d'explorer, à l'aide de méthodes computationnelles avancées fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5-8], les propriétés électroniques et élastiques du composé Cs_2CrF_6 . L'analyse de ces

propriétés fondamentales vise à évaluer son potentiel applicatif dans des technologies de pointe et à mieux comprendre l'impact des lacunes structurales sur le comportement global du matériau. Cette approche contribuera également à orienter les efforts expérimentaux vers la synthèse et l'intégration de nouveaux matériaux écologiques performants, au sein de dispositifs multifonctionnels de nouvelle génération.

Références bibliographiques

- [1] Ando, Koji. "Seeking room-temperature ferromagnetic semiconductors." *Science* 312.5782 (2006): 1883-1885.
- [2] Trivedi, Ravi, and Brahmananda Chakroborty. "Design of Room Temperature d0 Ferromagnetism for Spintronics Application: Theoretical Perspectives." *Fundamentals of Low Dimensional Magnets*. CRC Press, 2022. 161-182.
- [3] Venkatesan, M., Coey, J. M. D., & Stamenov, P. *Ferromagnétisme induit par des défauts dans les oxydes non magnétiques*. *Europhysics Letters (EPL)*, 67(5), 783–789. (2004).
- [4] Raveau, B. (2013). *Comptes Rendus Chimie*, 16(6), 515-532.
- [5] Dietl, T. (2006) *Comptes Rendus Physique*, 7(4), 406-425.
- [6] Gautier, R., Joyeau, R., & Jaffrès, H. (2022).
- [7] Thomas L H, *Proc. Cambridge, Philos. Soc.* 23 (1927) 542.
- [8] Fermi E, *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
- [9] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, *J. Phys. : condens-Matter*. 10 (1995) 7995.
- [10] P. E. Blochl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994.



CHAPITRE I: LES PEROVISKITES



I.1. Introduction :

Dans les matériaux cristallins, les atomes, ions ou molécules sont disposés de manière ordonnée selon une structure tridimensionnelle répétitive appelée **réseau cristallin**. Cette organisation régulière confère à ces matériaux des propriétés physiques et chimiques caractéristiques, telles que l'anisotropie, la diffraction des rayons X, ou encore des comportements électroniques spécifiques.

Parmi les familles cristallines les plus étudiées figure celle des **pérovskites**, en raison de leur grande diversité structurale et fonctionnelle. Les oxydes de type **ABO₃**, dits pérovskites, suscitent un intérêt croissant pour leurs applications technologiques dans les domaines de l'électrochimie (piles, accumulateurs, dispositifs électrochromes, capteurs chimiques), de la spintronique ou encore de l'optoélectronique.

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose [1]. Elle tire son nom de Lev Alekseïevitch von Pérovski, minéralogiste russe. Le minéral d'origine est un titanate de calcium (CaTiO₃), cristallisant dans une structure cubique simple [2].

L'un des attraits majeurs des composés de structure pérovskite réside dans la flexibilité chimique de leur réseau : les cations A et B peuvent être substitués par une grande variété d'éléments, permettant de moduler finement les propriétés électroniques, magnétiques, optiques ou mécaniques du matériau [3].

Aujourd'hui, le terme « pérovskite » désigne à la fois cette structure cristalline caractéristique et la vaste famille de composés qui l'adoptent. Ces matériaux, naturels ou synthétiques, sont parmi les plus abondants sur Terre. Ils présentent des propriétés électriques très variées : isolants, semi-conducteurs, conducteurs ioniques, conducteurs métalliques, voire supraconducteurs, ce qui leur confère un potentiel industriel exceptionnel dans le domaine des matériaux fonctionnels et des composants électrocéramiques [4]. Nous allons poursuivre ce chapitre par l'exposition d'un rappel sur cette famille de matériaux.

I.2. Structure cristalline des pérovskites :

Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est cubique de formule chimique ABX_3 simple, Centro symétrique, de groupe d'espace Pm_3m . C'est une structure tridimensionnelle qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact qui interdit quasiment la formation de compositions interstitielles [5].

Les cations A : occupent les sommets des cubes et sont entourés par 12 anions dans une coordination cubique-octaédrique.

Les cations B : occupent les centres des cubes et sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique. Les anions X occupent le centre de chaque face des cubes, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B) [6].

Les positions des atomes pour cette représentation sont données par la configuration suivante, **figure 1**.

L'atome de cation A est situé sur les sommets des cubes (0.0, 0.0, 0.0).

L'atome de cation B est situé sur les centres des cubes (0.5, 0.5, 0.5).

L'atome de l'anion X est situé sur les centres des faces des cubes (0.5, 0.5, 0) [5].

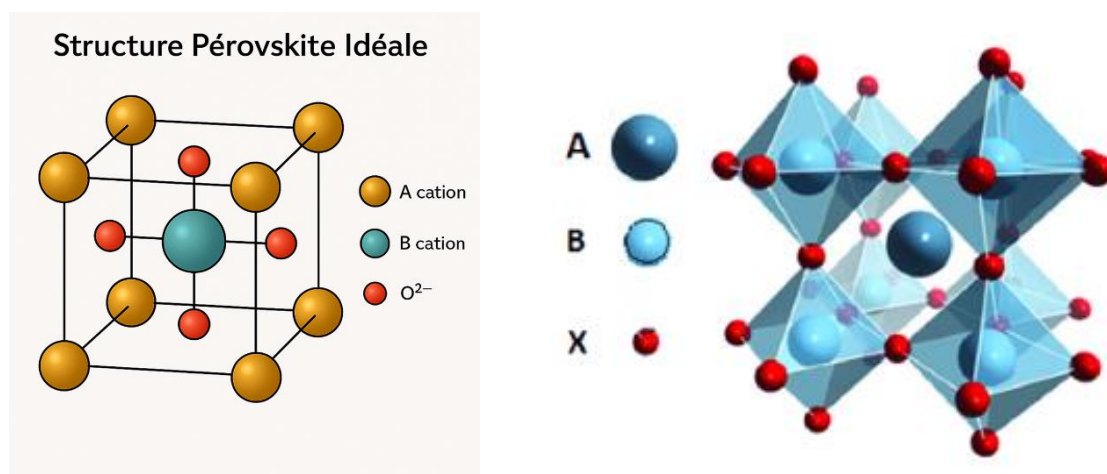


Figure 1– Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale

I.3. Type des Pérovskites :

I.3.A. Pérovskite simple :

Ce sont les structures leur sites A et B sont occupés par un seul type d'atome comme : SrTiO_3 , BaTiO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 ... [7], voir figure 2.

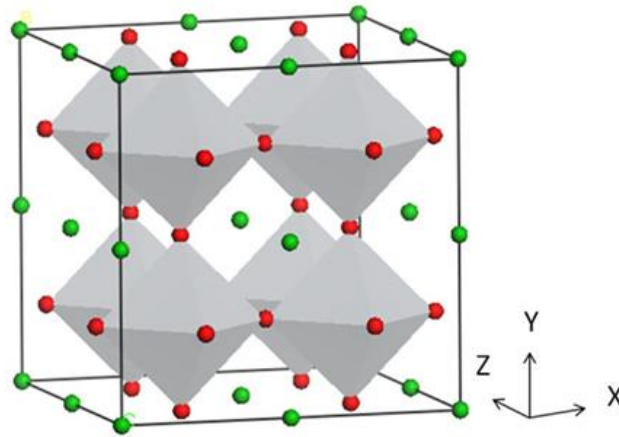


Figure 2– Structure cristalline de pérovskite simple

I.3.B. Double Pérovskite :

Les pérovskites doubles sont à propos doublant la cellule unitaire ABX_3 le long des trois axes cristallographiques, puis en éliminant tous les autres cations du site B. (en remplaçant un cation du site B par une lacune) ce qui donne un matériau de formule A_2BX_6 , plus de 90.000 composés pourraient avoir cette structure de pérovskite [8]. Cela signifie qu'aujourd'hui seulement 1,8% de toutes les pérovskites sont connues [9].

La **figure 3** illustre les structures de pérovskite A_2BX_6 . Elles sont appelées pérovskites ordonnées par lacune. Ces pérovskites sont similaires aux pérovskites ordonnées, mais le cation du site B est partiellement remplacé par un vide, cela nécessite le doublement de l'état d'oxydation formel de la moitié restante.

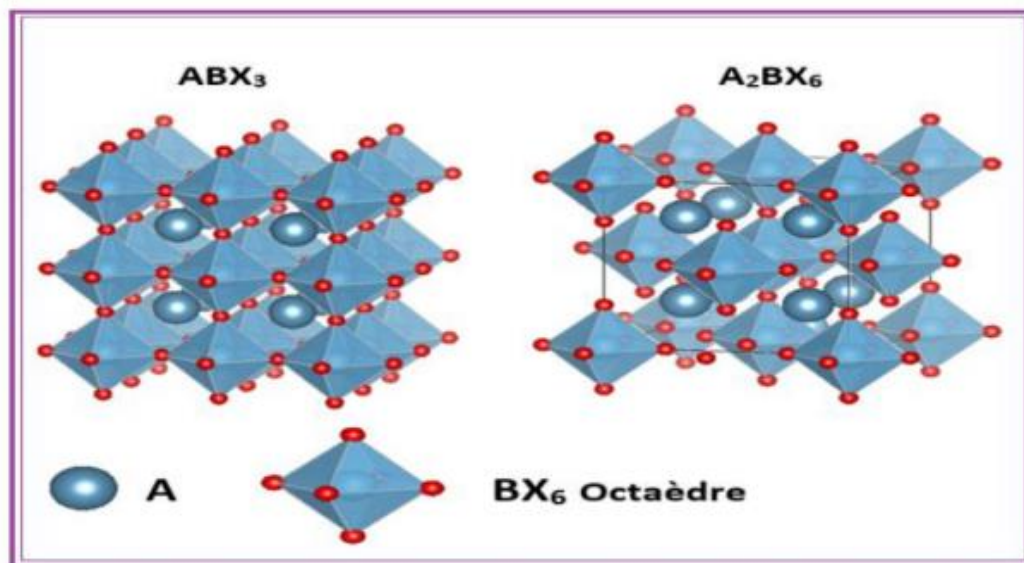


Figure 3– Structure cristalline d' ABX_3 et A_2BX_6 .

Les matériaux A_2BX_6 ont montré des propriétés qui pourraient convenir à des applications en spintronique [10], photovoltaïques, cellules Soler [11-14] et dans les dispositifs optoélectroniques [15, 16] tels que les diodes émettrices et les photos détecteurs. Malgré toutes ces possibilités potentielles de cette famille les recherches restent limitées, pour cela on a choisi les composés Cs_2CrF_6 et le $CsNiF_6$ pour faire une étude sur leurs propriétés structurales, électroniques, élastique et thermodynamique.

I.3.C. Pérovskites en couches :

Une autre famille de composés à structure pérovskite connue est celle des composés en couches. Ces matériaux possèdent des propriétés différentes suivant leur composition ainsi que leur organisation cristalline. Elles peuvent ainsi être utilisées pour leurs propriétés diélectriques, leur conduction ionique ou leurs propriétés magnétiques. De ce fait, ces pérovskites peuvent être utilisées dans une large gamme d'applications. Parmi les familles de pérovskites en couches, nous pouvons distinguer une grande famille de formule générale $A'_2(A_{n-1} B_n X_{3n+1})$.

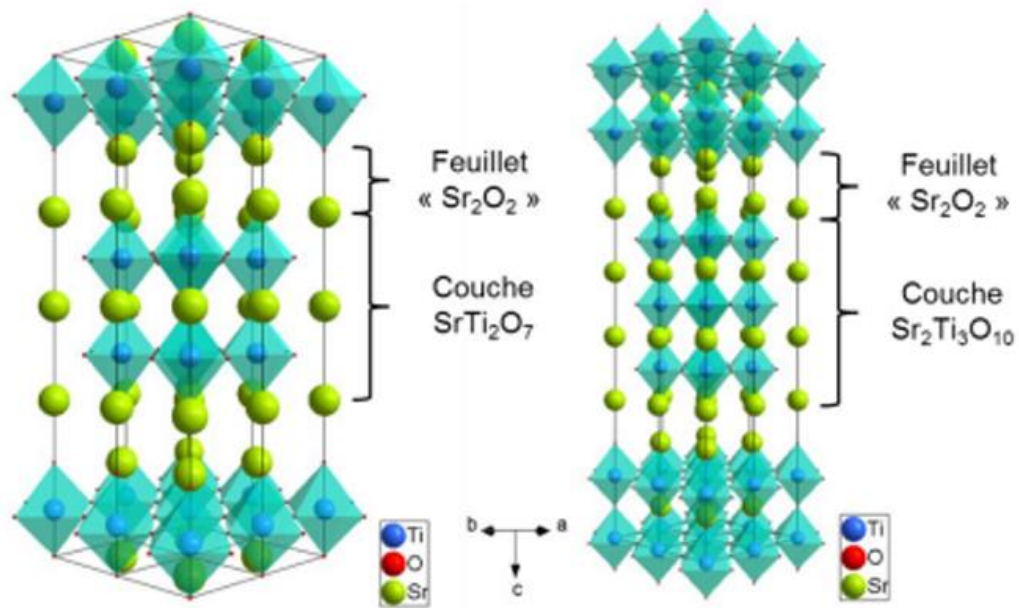


Figure 4– Représentation des structures de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

La formule générale A_nX_{n+1} ($A_{n-1}B_nX_{3n+1}$) permet de décrire la relation entre les différentes structures pérovskites en couche. Il est toutefois possible de représenter les composés de Ruddlesden-Popper comme une pérovskite ABX_3 à laquelle est ajoutée une unité AX . La formule de ces composés peut ainsi être écrite selon une formule : $\text{AX}-n\text{ABX}_3$. Dans ce cas, "n" correspond au nombre de couches d'octaèdres BX_6 reliés par leurs sommets, par exemple les matériaux $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [17], voir *figure4*.

I.4. Les familles des pérovskites :

I.4.A. Pérovskites oxydes

Formule générale : ABO_3

- **A** : un cation de grande taille (souvent un métal alcalino-terreux ou alcalin, comme Ca^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+})
- **B** : un cation plus petit (souvent un métal de transition comme Ti^{4+} , Mn^{3+} , Fe^{3+})
- **O** : des anions oxygène (O^{2-})

Propriétés caractéristiques :

- Matériaux ferroélectriques (ex. : BaTiO_3)
- Matériaux piézoélectriques
- Matériaux supraconducteurs (ex. : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, un supraconducteur à haute température)
- Comportements magnétiques complexes (magnétorésistance géante, etc.)

- Par exemples : **CaTiO₃ - SrTiO₃ - LaMnO₃**

I.4.B. Pérovskites halogénées :

Formule : ABX₃

- **A** : cation organique ou inorganique (comme CH₃NH₃⁺, Cs⁺)
- **B** : métal lourd comme Pb²⁺ ou Sn²⁺
- **X** : un halogène (Cl⁻, Br⁻, I⁻) [18]

Applications majeures :

- Photovoltaïque : cellules solaires pérovskites à très haut rendement (>25 %)
- Émetteurs de lumière (LED)
- Photodétecteurs
- Par exemples : **CH₃NH₃PbI₃** (méthyl ammonium plomb iodure) : très utilisé dans les nouvelles générations de cellules solaires.

I.4.C. Pérovskites hybrides organiques-inorganiques

- Ces matériaux mélangent des **composants organiques** (comme CH₃NH₃⁺) et **inorganiques** (comme PbI₆⁴⁻).
- Ils conservent la structure de type pérovskite, mais avec une flexibilité chimique plus grande.
- Très étudiés pour leur **faible coût, facilité de synthèse, et haute efficacité optoélectronique**.

Propriétés :

- Bonne absorption de la lumière
- Mobilité des porteurs de charge élevée
- Possibilité d'auto-assemblage en couches minces

I.5. Pourquoi ces familles sont-elles importantes ?

- **Flexibilité chimique** : possibilité de modifier facilement la composition
- **Propriétés multifonctionnelles** : ferroélectricité, supraconductivité, optoélectronique, etc.
- **Applications avancées** :
 - Cellules solaires
 - Transistors
 - Mémoire non-volatile
 - Matériaux thermoélectriques

I.6. Les conditions de stabilité d'une structure pérovskite :

Il est indispensable de noter que la stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement des deux paramètres qui sont le facteur de tolérance t , et l'ionicité des liaisons, d'où cette dernière est proportionnelle à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions [19].

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Où t est le facteur de tolérance.

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

D'après Poix [20], la structure n'est stable que pour $0.8 \leq t \leq 1.08$. Toutefois, la structure pérovskite sera d'autant plus stable que t est proche de 1.

- Pour $t=1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.

- Pour $t>1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.

- Pour $t<1$: l'ion A peut-être mobile dans le réseau.

$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$ pérovskite			$1.06 < t$
	$0.75 < t < 0.95$	$0.96 < t < 0.99$	$0.99 < t < 1.06$	
ilménite	Orthorhombique	Rhomboédrique	cubique	hexagonale

Table 1– Évolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance

I.7. Propriétés des matériaux pérovskites :

Ces matériaux possèdent diverses propriétés remarquables telles que la supraconductivité à haute température, la piézoélectricité, la magnétorésistance et la ferroélectricité, les rendant essentiels dans divers domaines technologiques modernes.

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électro niques et magnétiques dont on cite quelques une :

a) Supraconductivité Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide [21].

b) Piézoélectricité Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins [22].

c) Magnétorésistance Les pérovskites changent soudaine menteur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques [23].

d) Ferroélectricité La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme BaTiO₃ [24].

I.8. Application des pérovskites :

Les pérovskites possèdent un large éventail d'applications potentielles telles que : cellules photovoltaïques, piles à combustible, composants électroniques ultrarapides, dispositifs piézoélectriques et catalyseurs chimiques.

Les cellules pérovskites ou les soi-disant caméléons chimiques font partie des composés qui ont des propriétés importantes. En 2009, les scientifiques des matériaux ont déjà commencé à prouver le potentiel photovoltaïque élevé des pérovskites. Les cellules photovoltaïques [25] ou les piles à combustibles [26] sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs [27], les appareils à micro-ondes [28], les manomètres et l'électronique ultrarapide [29], piézoélectricité [30], accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) [31]. Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes [32], les colorants non polluants [33] et générateur d'énergie.

I.9. Les Doubles Pérovskites Lacunaires (Vacancy-Ordered Double Perovskites) :

Les pérovskites doubles lacunaires sont une classe émergente de matériaux cristallins dérivés de la structure pérovskite classique. Leur formule générale est : A₂BB'X₆. Le terme "lacunaire" signifie qu'il existe des lacunes structurales régulières dans le réseau cristallin, c'est-à-dire des sites atomiques inoccupés. Dans ce contexte, certaines positions de cations B

(ou B') ou d'anions X sont intentionnellement vides, cela donne naissance à des structures périodiquement déficientes, avec des propriétés physiques uniques.

Une forme lacunaire peut être obtenue à partir d'une pérovskite double complète :



Par exemple, Cs_2SnI_6 , qui dérive de $CsSnI_3$, est une pérovskite lacunaire où la moitié des sites Sn est inoccupée. Cette structure améliore la stabilité chimique.

Les pérovskites doubles lacunaires suscitent un intérêt croissant dans la communauté scientifique en raison de leurs propriétés structurales et fonctionnelles uniques. La présence contrôlée de lacunes dans le réseau cristallin permet de moduler précisément la structure électronique du matériau, notamment en ajustant la largeur de la bande interdite (band gap), ce qui les rend particulièrement attractives pour les applications optoélectroniques, comme les cellules solaires de nouvelle génération. Par ailleurs, ces lacunes introduisent des interactions magnétiques originales, ouvrant la voie à des comportements de type ferrimagnétique ou de spin frustré, utiles en spintronique. D'un point de vue chimique, plusieurs composés lacunaires présentent une stabilité thermique et environnementale supérieure à celle des pérovskites conventionnelles, les rendant adaptés à des environnements de fonctionnement plus exigeants. Enfin, leur capacité à accueillir une grande variété de combinaisons cationiques et anioniques offre une plateforme modulable pour l'ingénierie de matériaux multifonctionnels adaptés à des usages variés, allant de la photocatalyse à la conduction ionique.

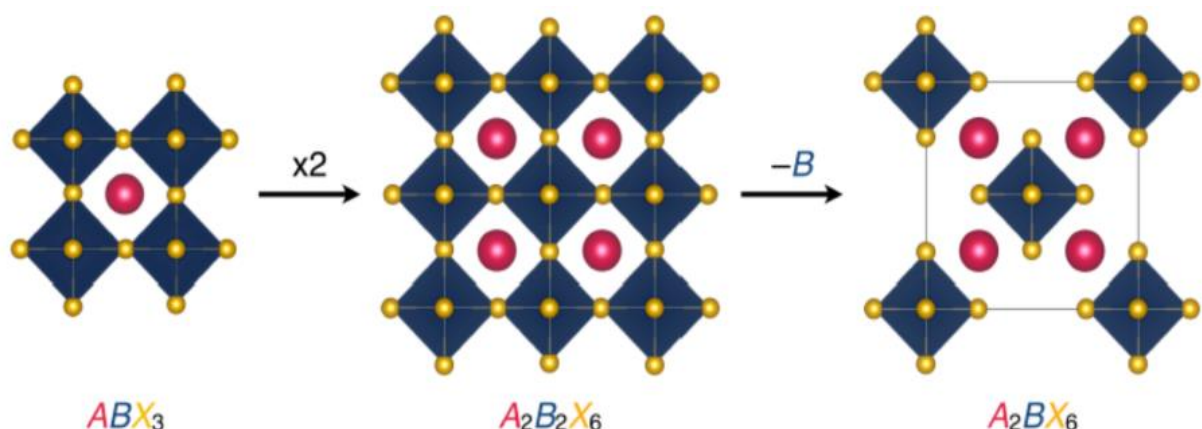


Figure 5– La relation entre la structure de la pérovskite archétypale (ABX_3) et celle de la double pérovskite lacunaire (A_2BX_6).

I.10. Structure cristalline détaillée

Les pérovskites lacunaires dérivent des doubles pérovskites ordonnées de type $A_2BB'X_6$, dans lesquelles l'un des sites B' est remplacé par une lacune régulière, conduisant à une structure de formule A_2BX_6 . Les cations A se situent aux sommets de la maille cubique, les cations B sont partiellement absents et les anions X occupent les faces du cube en coordination octaédrique.

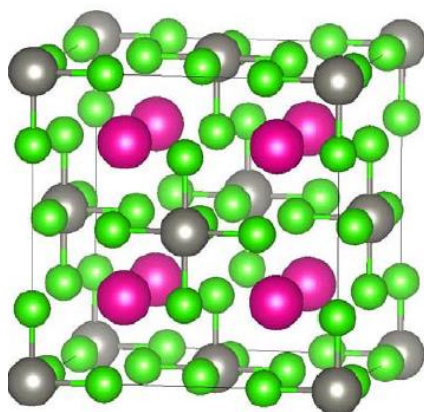


Figure 6 – Structure cristalline des doubles pérovskites lacunaires ordonnées cubiques Cs_2CrF_6 .

Les sphères **grises** représentent les **cations Cs^+** , les sphères **roses** les **cations Cr^{3+}** (au centre des octaèdres CrF_6), et les sphères **vertes** les **anions F^-** .

Certains sites B' sont vacants, créant une **structure lacunaire ordonnée**.

Exemples représentatifs

Les principaux composés lacunaires étudiés sont présentés dans le tableau suivant :

Composé	Formule chimique	Application	Propriétés clés
Pérovskite césium-étain	Cs_2SnI_6	Photovoltaïque	Stable à l'air, forte absorption optique
Pérovskite potassium-palladium	K_2PdCl_6 , K_2PdBr_6	Optoélectronique	Propriétés optiques remarquables
Pérovskite césium-chrome/nickel	Cs_2CrF_6 , Cs_2NiF_6	Spintronique	Propriétés magnétiques et électroniques

Tableau 2 : Principaux composés des doubles pérovskites lacunaires

I.11. Propriétés physiques remarquables :

Ces pérovskites présentent :

- Des propriétés électroniques et optiques adaptées au photovoltaïque et à l'optoélectronique.
- Des caractéristiques magnétiques exploitables en spintronique.
- Des activités catalytiques prometteuses pour des applications environnementales.

I.12. Applications technologiques :

Les applications majeures incluent les cellules solaires sans plomb, les LED avancées, les photodétecteurs sensibles, les dispositifs spintroniques et les catalyseurs environnementaux.

Défis actuels et perspectives

Le contrôle précis des lacunes, la stabilité à long terme, la compréhension fondamentale approfondie et l'optimisation des procédés de synthèse restent des défis scientifiques majeurs à relever pour exploiter pleinement ces matériaux innovants.

I.13. Les demi-métaux

En l'absence de couplage spin-orbite, ou un couplage spin-orbite très faible, un solide peut être décrit par deux densités d'état distinctes, une pour chaque direction de rotation. Si les densités d'états électroniques sont identiques, le solide est non magnétique, ou si elles sont différentes, le solide est magnétique. Les propriétés électriques sont déterminées par la position du niveau de Fermi. Pour les solides non magnétiques, il existe deux possibilités : un conducteur ou un isolant. Cependant, pour les solides magnétiques, il existe une troisième option. Le niveau de Fermi coupe une bande pour une seule direction de rotation. Ces matériaux sont appelés demi-métaux, ils ont été découverts par de Groot en 1983 dans des travaux sur le NiMnSb et ils ont une certaine propriété magnétique. Les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant ou semi-conducteur. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque la contribution à la conduction provient soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down ». Parce que la direction de la cellule unitaire et la direction de spin isolante contiennent un nombre entier d'électrons, les demi-métaux ont nécessairement un moment magnétique entier par unité de cellule. [34]

Les demi-métaux présentent un très grand intérêt pour le développement des applications pratiques pour les dispositifs de mémoire et les processeurs informatiques - sont déjà étudiées, notamment dans le domaine naissant de la spintronique. En combinant les propriétés métalliques et isolantes dans un système unique et à un niveau microscopique dans chaque cellule unitaire, on peut considérer que les demi-métaux est un nouvel état de la matière.

I.14. La spintronique

Les composants électroniques standard basés sur des semi-conducteurs et l'électronique conventionnelle sont exploités en utilisant la charge négative des électrons. L'électron possède également un moment magnétique approprié appelé moment de spin ou le spin. Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. Dans un matériau magnétique, par contre, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent, puisque c'est justement cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique. [35]

Nous savons que l'électron tourne autour de son axe. Le spin peut être parallèle ou antiparallèle. Ce degré de spin peut être utilisé pour changer la façon dont les données sont changées ou portées. Ce domaine qui utilise le spin des électrons est appelé la spintronique. L'utilisation du spin fournit des fonctionnalités supplémentaires avec une vitesse accrue. Il montre que les propriétés de base des électrons sont utilisées pour la manipulation et le stockage des données. Dans l'électronique actuelle, chaque fonction requise est conçue et fabriqués en puces séparées et ces puces sont interconnectés pour obtenir les fonctionnalités souhaitées avec de nouvelles caractéristiques.

L'objectif principal de la spintronique est d'acquérir des connaissances sur les phénomènes dépendants du spin et de les exploiter pour de nouvelles fonctionnalités. La percée dans ce domaine était la découverte de la magnétorésistance géante (Giant Magnétorésistance ou GMR) par Albert Fert et Peter Grunberg. Elle est observée dans des multicouches métalliques par l'intermédiaire du transport dépendant du spin de l'électron. La découverte de l'effet de la magnétorésistance à effet de tunnel (TMR) était également une étape importante.

Le MRAM (mémoire aléatoire des appels) c'est une application de la magnétorésistance géante et la magnétorésistance tunnel. Elle est devenue de plus en plus intéressante. En fait, le MRAM est pour remplacer la mémoire vive dynamique (DRAM) dans la mémoire RAM des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus courts. Contrairement aux DRAM, les informations ne sont plus stockées dans les MRAM Sous la forme de charges électriques

mais sous la forme de moments magnétiques grâce à la technologie de cintrage des tunnels magnétiques. Ce type de mémoire n'exige pas que les données soient continuellement mises à jour, donc consommer beaucoup moins d'énergie que dans les mémoires DRAM actuelles.

I.15. Conclusion :

Les pérovskites forment une vaste famille de matériaux cristallins d'un intérêt croissant en science des matériaux, en raison de leur remarquable polyvalence structurale et fonctionnelle. Leur architecture cristalline, typiquement décrite par la formule générale ABX_3 , leur confère une flexibilité chimique exceptionnelle, autorisant une large gamme de substitutions cationiques et anioniques. Cette adaptabilité structurelle permet d'ajuster avec finesse les propriétés électroniques, optiques, magnétiques et mécaniques, rendant ces matériaux extrêmement attractifs pour de nombreuses applications technologiques.

Au fil des dernières décennies, les variantes de pérovskites – qu'il s'agisse des formes simples, doubles ou stratifiées, et qu'elles soient oxydes, halogénures, ou hybrides organiques-inorganiques – ont fait émerger des percées dans des domaines aussi variés que le photovoltaïque de nouvelle génération, la spintronique, l'optoélectronique, les capteurs intelligents, etc. Ce sont notamment leurs propriétés émergentes, telles que la supraconductivité à haute température, la piézo- et ferroélectricité, ou la magnétorésistance géante, qui positionnent les pérovskites parmi les matériaux stratégiques pour les technologies avancées.

Malgré ces perspectives prometteuses, des verrous scientifiques subsistent, notamment liés à leur stabilité thermodynamique et environnementale, à la maîtrise des défauts cristallins ainsi qu'à la reproductibilité des procédés de synthèse à l'échelle industrielle. Une compréhension approfondie de la relation structure–propriétés demeure donc essentielle pour lever ces limitations et maximiser les performances de ces matériaux.

C'est dans cette optique que s'inscrit le présent travail, dont la problématique centrale consiste à étudier les doubles pérovskites lacunaires ordonnées, une sous-classe encore peu explorée, mais dotée d'un fort potentiel d'ingénierie fonctionnelle. En rationalisant les effets des lacunes et des ordres cationiques sur les propriétés physiques, ce mémoire vise à mettre en lumière de nouvelles perspectives d'application dans les domaines de l'énergie, de l'électronique et des matériaux multifonctionnels. Nous nous sommes donc proposé d'étudier un nouveau composé de type double pérovskite lacunaire ordonné et qui est le Cs_2CrF_6 . Pour se faire, nous allons d'abord présenter dans le chapitre suivant, l'outil mathématique que nous avons utilisé pour mener à bien ce travail.

Références bibliographiques

- [1] Hazen, Robert M. "Perovskites." *Scientific American* 258.6 (1988): 74-81.
- [2] Kay, H. F., and P. C. Bailey. "Structure and properties of CaTiO_3 ." *Acta Crystallographica* 10.3 (1957): 219-226.
- [3] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. *Electronic conduction un oxides*. Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [4] Chouikh Fethi et DjenhiRahima< Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type ruddlesden-Popper $\text{La}_{3-x}\text{C}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ En vue de les utiliser comme électro catalyseur >mémoire d'ingénieur d'état. Université de Jijel ,2007
- [5] Kasap, S., P. Capper, and R. Whatmore, *Ferroelectric Materials*, in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer US. p. 597-623. 2007
- [6] R. H. Mitchell, Almaz Press Inc., Ontario, Canada (2002).
- [7] BEN BRIKA Chaima et SACY Siham, Effet de la substitution du Plomb par le Strontium sur la structure pérovskite des solutions solides : $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.025}\text{Sb}_{0.025}\text{O}_3$, mémoire de master (2021)
- [8] Filip, M. R., & Giustino F., The geometric blueprint of perovskites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(21), 5397-5402, (2018).
- [9] Boubchir M., Développement massive de nouveaux matériaux par l'approche ab-initio couplé au datamining (Thèse de doctorat), Université DjillaliLiabes de Sidi Bel Abbes, (2022).
- [10] Faizan M., Khan S. H., Murtaza G., Khan A., & Laref A., Electronic and magnetic properties of alkali metal chlorides A_2MCl_6 (A= K, Rb, Cs; M= Mn, Mo): A density functional theory study, *International Journal of Modern Physics B*, 33(09), 1950072, (2019).
- [11] Anbarasan R., Srinivasan M., Sundar J. K., & Ramasamy P., First principle study of structural, mechanical, electronic and optical properties of K_2TiX_6 (X= Cl, Br, I) for photovoltaic applications. *Solid State Sciences*, 118, 106654, (2021).
- [12] Kaltzoglou A., Antoniadou M., Kontos A. G., Stoumpos C. C., Perganti D., Siranidi E., & Falaras P., Optical-vibrational properties of the Cs_2SnX_6 (X= Cl, Br, I) defect perovskites and hole-transport efficiency in dye-sensitized solar cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(22), 11777-11785, (2016).

- [13] Lee B., Stoumpos C. & All, Air-stable molecular semiconducting iodosalts for solar cell applications: Cs₂SnI₆ as a whole conductor, *Journal of the American Chemical Society*, 136(43), 15379-15385, (2014).
- [14] Qiu X., Cao B., Yuan S., Chen X., Qiu Z., Jiang Y., Kanatzidis, M. G., From unstable CsSnI₃ to air-stable Cs₂SnI₆: A lead-free perovskite solar cell light absorber with band gap of 1.48 eV and high absorption coefficient, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 159, 227- 234, (2017)
- [15] Zhao, X. H., Tang, T. Y., Xie, Q., Lu, L. M., & Tang, Y. L., Density functional theory investigation of the mechanical, electronic and optical properties of Pb-free vacancy-ordered double perovskites K₂PdCl₆ and K₂PdBr₆, *Physica Scripta*, 97(1), 015801, (2022).
- [16] Faizan, M., Bhamu, K. C., Murtaza, G., He, X., Kulhari, N., AL-Anazy, M. M., & Khan, S. H, Electronic and optical properties of vacancy ordered double perovskites A₂BX₆ (A= Rb, Cs; B= Sn, Pd, Pt; and X= Cl, Br, I): a first principles study, *Scientific reports*, 11(1), 1- 9(2021)
- [17] S. N. Ruddlesden et P. Popper, « The compound Sr₃Ti₂O₇ and its structure », *Acta Crystallogr.*, vol. 11, no 1, p. 54-55, janv. 1958.
- [18] R. H. Mitchell, *Perovskites modern and ancient*. ISBN 0-9689411 0-9, AlmazPressfaiza (2002)
- [19] H. LIDJICI, Thèse doctorat, université de Toulouse, (2011).
- [20] Lichtenberg, F, A. Catana, J.M. Schlom, *Applied Physic Letters*, 60(9): p.1138-1140. (1992).
- [21] HASSENI Rima, « Effet de température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra (2014).
- [22] HASNI Wassila, « Le multiferroïsme dans les pérovskites à base des terres rares : Étude de premier principe », Thèse de Doctorat, Université DjillaliLiabes de Sidi Bel Abbes (2016).
- [23] BENAÏSSA CHERIF Yousef, « Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC₃ Etude du premier principe », thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badais de Mostaganem (2018).

- [24] A. Kunioka and Y. Sakai, Solid-State Electronics, 8, 961 (1965).
- [25] N. Q. Minh, Ceramic fuel cells, J. Am. Ceram. Soc. 76, 563 (1993)
- [26] H. Bali, and B. Raveau, Mat. Chem.and Phys., 8, 469 (1983).
- [27] G. Demazeau, J. Développements Technologiques et Scientifiques, 12, 933 (2009).
- [28] M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier, and C. Schlenker, J. Chim. Sol. 47, 113 (1983).
- [29] R. Von Der et al. Solides State Communications, 3, 151 (1979).
- [30] P. Guillaume et al. Comptes Rendus Chimie, 12, 731 (2009).
- [31] Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, and B. Delmon, Powder Technology, 7, 21 (1973).
- [32] J. G. Mc Carty and H. Wise, Catal. Today 8, 231 (1990).
- [33] M. R. Filip, F. Giustino, Vacancy-ordered double perovskites for solar cells, Advanced Materials, 2018.
- [34] C.Y. Fong, J E Pask, L H Yang, “Half-Metallic Materials and Their Properties”, First Edition, (2013), ISBN: 978-1-908977-12-0.
- [35] Marta Galbiati, “Molecular Spintronics: From Organic Semiconductors to Self-Assembled Monolayers”, First Edition, (2016), ISBN: 978-3-319-22610-1.



CHAPITRE II : METHODE DE CALCUL



II.1. Introduction :

Les propriétés physiques d'un système physique constitué d'électrons et de noyaux peuvent être déterminées en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1] :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (\text{II.1})$$

$\hat{H}$: représente l'opérateur Hamiltonien

Ψ : la fonction d'onde

E : l'énergie du système

Les variables $\vec{r}_i$ et $\vec{R}_I$ sont les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement.

Pour résoudre la célèbre équation de Schrödinger en utilisant des méthodologies de type ab-initio en chimie quantique, plusieurs approximations globales sont adoptées qui facilitent la gestion de la grande complexité de cette équation. Les plus importantes de ces approximations sont :

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] est la première étape dans la simplification de cette dernière, simplifiant ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, cette approximation peut être insuffisante lorsque le couplage entre les deux dynamiques est fort. Dans ce cas, il faut réintégrer ce couplage. De plus, l'approximation de Born-Oppenheimer ne permet pas à elle seule de résoudre l'équation de Schrödinger en raison des complexités des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent combinée avec l'approximation de Hartree, qui considère les électrons comme indépendants dans un champ moyen, et celle de Hartree-Fock, qui prend en compte l'antisymétrie des fonctions d'onde (via le déterminant de Slater). Ces approximations sont nécessaires pour simplifier les calculs, mais ne traitent pas entièrement les corrélations complexes entre électrons. C'est pour cette raison, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est arrivée avec un nouveau vison du problème où la fonction d'onde est remplacée par la densité de charge et une prise en charge du potentiel plus concrète qu'auparavant. En effet, dans le cadre de cette théorie, le potentiel d'échange-corrélation (XC) est utilisé pour réintroduire les corrélations électroniques négligées par les approximations précédentes. Dans ce qui suis, nous allons débiter par rappeler l'équation de Schrödinger.

II.2. Equation Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires

d'un système donné. Pour un système composé de N_e électrons (de coordonnées $\mathbf{r}_i$, de masse m_e et de charge e) et de N_n noyaux de coordonnées $\mathbf{R}_I$ et de nombre atomique Z_I et de masse $m_I = M_I$, l'équation de Schrödinger s'écrit [3] :

$$H = T_n + T_e + V_{e-n} + V_{nn} \quad (\text{II.2})$$

Dans laquelle les termes $T_n, T_e, V_{e-n}, V_{nn}$ correspondent respectivement :

$$T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad \text{L'énergie cinétique des électrons}$$

$$T_n = -\sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 \quad \text{L'énergie cinétique des noyaux}$$

$$V_{e-n} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad \text{Est l'énergie potentielle de l'interaction (électron-noyaux)}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{Est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons - électrons)}$$

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad \text{Est l'énergie potentielle de l'interaction (noyaux - noyaux)}$$

e : La charge de l'électron

m : la masse de l'électron

M : masse de noyau.

$\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$: Définissent les positions respectivement des électrons (i) et (j).

$\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J$: Définissent les positions des noyaux (J) et (I), respectivement.

Z_I, Z_J : sont les nombres atomiques des noyaux (J) et (I), respectivement Ainsi,

$$H = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (\text{II.3})$$

Comme nous l'avons expliqué auparavant, la résolution de cette équation dans cet état est impossible, nous allons introduire dans ce qui suit la première approximation, à savoir l'approximation de Born -Oppenheimer.

II.3. Approximation de Born Oppenheimer :

Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons (1836 fois pour l'hydrogène). Par conséquent, leur vitesse est plus faible. Born et Oppenheimer (1927) ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, lorsque le noyau se meut, les électrons vont répondre instantanément à ce mouvement en occupant toujours les états de cœur de leurs configurations nucléaires. Les positions des noyaux peuvent donc être considérées comme « figées » et deviennent invariables. Dans ce contexte, leur

énergie cinétique T_n peut être négligée dans un premier temps et leur énergie potentielle répulsive V_{IJ} devient une constante.

Ce découplage de la dynamique électronique et nucléaire est connu sous le nom d'approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer [4]. Le terme « adiabatique » se rapporte au fait que les mouvements des noyaux sont considérés suffisamment lents pour ne pas induire de transitions électroniques ; par conséquent les deux sous-ensembles « électrons » et « noyaux » n'échangent pas d'énergie dans le cadre de cette approximation. Pour plus de détails, voir la référence [5]. L'Hamiltonien de l'équation (II. 3), en tenant compte de cette approximation, devient ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique :

$$H = T_e + V_{Ii} + V_{ij} \quad (\text{II.4})$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la résolution de l'équation reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème

II.4. Approximation de Hartree-Fock :

En 1927, Hartree proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'ondes et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Selon Hartree, les variables électroniques peuvent être séparées en effectuant une autre approximation, dite de champ moyen, qui consiste à traiter l'interaction électron-électron de façon moyenne : un électron donné n'est plus soumis à un potentiel dépendant des positions instantanées de tous les autres électrons, mais uniquement à un potentiel correspondant à la distribution moyennes de ces électrons. Cette approximation se justifie bien dans des cas où l'énergie cinétique des électrons est supérieure à l'énergie potentielle moyenne [6]. Dans l'approximation de Born Oppenheimer, en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, Hartree exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions orbitales mono-électroniques appelée produit de Hartree (Hartree Product (HP)) qui s'écrit :

$$\psi_e(r^1, r^2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad (\text{II.5})$$

L'Hamiltonien devient séparable et s'écrit comme une somme de termes identiques d'Hamiltonien mono-électronique H_i et qui contient les coordonnées et l'énergie d'un électron

$$H_e = \sum H_i \quad (\text{II.6})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent

$$H_i \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.7})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} \quad (\text{II.8})$$

Le terme V_{eff} correspond à l'énergie potentielle que subit l'électron, il doit tenir en compte de l'interaction électron-noyau V_{n-e} et du potentiel moyen $V_H(r)$ produit par les autres électrons, appelé potentiel de Hartree. Pour d'écrire ce dernier, on considère que l'électron dans la position r se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$, provenant de l'ensemble des électrons voisins formant une distribution de charge négative $\rho(r')$, le potentiel résultant est exprimé par la relation :

$$V_H(r) = -e \int (r') \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (II.9)$$

Le potentiel effectif V_{eff} s'exprime comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff} = V_{n-e}(r) + V_H(r) \quad (II.10)$$

Dans le cadre de l'approximation de Hartree, la résolution de l'équation de Schrödinger se fait de façon auto-cohérente (self consistent Field). Pour résoudre l'équation mono électronique (II.7) [7]. Malheureusement, cette solution ne correspond pas tout à fait à la réalité, car la fonction (II.8) ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli : les électrons sont des fermions et leurs fonctions d'onde doivent être antisymétriques pour tout échange de positions de deux électrons. En 1930, Vladimir Fock corrige ce défaut, en introduisant le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde (II.5) dans la méthode de Hartree. Le principe d'exclusion de Pauli est respecté en remplaçant la fonction d'onde totale par le déterminant de Slater [8].

$$\psi_e(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_1(\vec{r}_2\sigma_2) \cdots & \psi_1(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \psi_N(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_N(\vec{r}_2\sigma_2) \cdots & \psi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (II.11)$$

Où $\vec{r}$ et σ sont les variables d'espace et de spin respectivement. Cette écriture permet à la fonction d'onde du système de satisfaire la condition d'antisymétrie lors de l'échange de deux fermions et par suite au principe de Pauli. En effet, le déterminant (II.11) change de signe lors de la permutation de deux quelconques de ses colonnes ou lignes. Il est également nul si deux lignes ou colonnes sont identiques, donc physiquement si deux fermions sont dans le même état, conformément au principe de Pauli. L'équation (II.11) vérifie l'égalité :

$$\psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (II.12)$$

Le principe variationnel permet de calculer cette fonction, en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i . On se ramène ainsi à une nouvelle équation d'onde qui prend en compte le terme d'échange V_{HF} . Ces équations appelées équations de Hartree-Fock (HF) s'écrivent :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} + V_{HF} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.13})$$

Avec :

$$V_{HF} = - \sum_j \left[\delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{d^3 \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \right] \quad (\text{II.14})$$

L'équation de (HF) (II.13) permet d'introduire les effets de nature quantique (terme V_{HF}) appelé terme d'échange ou chaque électron a tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir de (II.7) et celle déterminée à partir de (II.13) est l'énergie d'échange [9].

Les équations de Hartree-Fock sont solubles dans le cas dynamique, mais comme elles négligent une interaction quantique importante, l'énergie de corrélations qui résulte de l'interaction entre paires d'électrons de spins opposés (qui correspondent à environ 20-30 % de l'énergie de liaison dans les systèmes moléculaires), elles ne permettent pas une description physique très précise (même si elles donnent généralement un bon premier ordre) et sont relativement coûteuses numériquement (en raison de la non-localité du potentiel de Fock) [10]. Un traitement de Slater [11] permet de combler le manque de corrélation en introduisant une expression du potentiel d'échange qui s'écrit sous la forme suivante :

$$V_x(r) = -6\alpha \left[\frac{3\rho(r)}{4\pi} \right]^{1/3} \quad (\text{II.15})$$

Où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\mathbf{r})$ la densité de charge.

La méthode de Slater, bien qu'intuitive, présente deux principaux inconvénients :

Des résultats parfois imprécis et un coût numérique élevé, surtout lorsque le nombre d'électrons augmente. Ces limitations rendent son application difficile. Pour surmonter ces problèmes, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été introduite. Moins coûteuse et plus efficace, la DFT est devenue une méthode largement utilisée et prometteuse, car elle permet d'obtenir des résultats fiables tout en réduisant la complexité des calculs, en particulier pour des systèmes comportant un grand nombre d'électrons.

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

L'équation de Schrödinger traitée précédemment et écrite en fonction de fonction d'onde car elle contient toutes les informations du système mais elle ne peut pas être directement mesurée à cause de nombre élevé des interactions. Pour résoudre ce problème on passe de la fonction d'onde à la fonctionnelle de la densité, cette théorie est appelée de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui repose sur les deux théorèmes fondamentaux Hohenberg et Kohn [12].

Historiquement, ce sont Thomas [13] et Fermi [14] qui ont exprimé l'énergie en termes de densité (1928). Mais la théorie de la DFT a été établie, formellement, en 1964 par deux théorèmes qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article fondamental [15]. On trouve le principe de ces deux théorèmes bien expliqué dans des livres plus récents dédiés à la DFT comme celui d'Eschrig [16] et de Parr et Yang [17].

II.5.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Mise au point en 1964 les travaux de Hohenberg et Kohn représentent un grand pas dans la résolution de l'équation de Schrödinger [18]. Ils ont émis deux théorèmes qui constituent une base pour la DFT.

II.5.1.A. Premier théorème :

« L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ donné. »

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] \quad (\text{II.16})$$

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(r) dr \quad (\text{II.17})$$

Avec $F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$, qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

II.5.1.B. Deuxième théorème :

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn stipule que pour la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ la fonctionnelle de l'énergie du système est minimale $E\rho = M_{in}(E\rho)$. Les travaux d'Hohenberg et de Kohn ont permis de reformuler le problème concernant la résolution de l'équation de Schrödinger, néanmoins $F[\rho]$ reste impossible à calculer à cause de la complexité du système à N électrons.

II.5.2. Les équations de Kohn- Sham :

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto cohérente. L'équation est donnée par [19] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta i + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r_i) = \epsilon_i \psi_i \quad (\text{II.18})$$

$\psi_i(r_i)$: La fonction d'onde de l'électron

$V_{ion}(r)$: Le potentiel ionique.

$V_H(r)$: Le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \iint \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.19})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} par rapport à la densité :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.20})$$

Donc les équations de Kohn –Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H_i \psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta i + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r_i) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.21})$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{1}{|r_i - r_j|} \rho(r) dr + v_{xc}(r) \quad (II.22)$$

Les orbitales de K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\psi(k, r) = \sum_I C_{ij} \varphi_j(k, r) \quad (II.23)$$

$\varphi_j(k, r)$: sont les fonctions de base.

C_{ij} : Les coefficients de développement.

La résolution de l'équation de Kohn-Sham consiste alors à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \varphi \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (II.24)$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

II.5.3. Les approximations utilisées en DFT :

La théorie DFT est, au stade des équations de Kohn et Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système à N électrons en interaction. La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelle d'échange corrélation E_{xc} . Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Afin de permettre la résolution des équations de Kohn-Sham, trois classes de fonctionnelles sont disponibles. La première fonctionnelle proposée dans ce sens est l'approximation de la densité totale (LDA). Elle a été proposée dans le document original de Kohn-Sham en 1965, mais la philosophie était déjà présentée dans la théorie de Thomas-Fermi-Dirac [20]. D'autres approximations ont par la suite été proposées afin d'améliorer le traitement de l'échange-corrélation proposé au niveau de la LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prises

en compte de la non-homogénéité, comme dans les approximations du gradient généralisé (GGA), et la TB-mBJ.

II.5.4. L'approximation de la densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(r)]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [21], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II.25})$$

Où $\varepsilon[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.26})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon[\rho \downarrow, \rho \uparrow] dr^3 \quad (\text{II.27})$$

II.5.5. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Un système réel est évidemment non homogène en densité électronique. Pour générer des fonctionnelles d'échange-corrélation plus précises, l'approximation du gradient généralisé consiste à considérer la densité d'électrons et son gradient. Grâce à ce principe (utilisation du gradient de densité comme variable supplémentaire), la GGA peut fournir des résultats améliorés. De manière générale la fonctionnelle d'échange-corrélation est définie dans la GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla} \rho_{\uparrow}(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (\text{II.28})$$

Les fonctionnelles GGA sont paramétrées empiriquement en interpolant les résultats expérimentaux de nombreux systèmes atomiques et moléculaires. Cette méthode permet d'ajuster les paramètres pour améliorer la précision des calculs en théorie de la densité fonctionnelle (DFT), en tenant compte des gradients de densité. On peut citer comme exemples

de fonctionnelles construites selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88) [22], PW (PerdewWang) [23] ou bien encore mPW (modified Perdew-Wang) [17]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [22], (Perdew 86) [23] ou PBE (Perdew-BurkeErnzerhof) [23] sont construites de cette manière.

Les fonctionnelles GGA incluent à la fois la densité électronique et son gradient, ce qui améliore la précision des calculs, notamment pour les variations rapides de densité :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), s(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] F_{xc}^{GGA}[r_s, \zeta(\vec{r}), s(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.29})$$

Avec :

$F_{xc}^{GGA}[r_s, \zeta(\vec{r}), s(\vec{r})]$ Est le facteur d'amélioration qui dépend de la densité locale ρ et de la densité de magnétisation (relatif à la polarisation de spin) $\zeta(\vec{r})$ qui peut être écrit sous la forme :

$$\zeta(\vec{r}) = \frac{\rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})}{\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.30})$$

Et aussi du gradient de densité sans dimension $s(\vec{r})$:

$$S(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2k_F \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.31})$$

Tel que : $k = (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}}$

Il est possible de démontrer que l'énergie d'échange présente (lorsque la distance entre les deux électrons est très grande) une valeur limite :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \varepsilon_c[\rho] = -\frac{1}{2r} \quad (\text{II.32})$$

La limite de l'échange LDA tend effectivement vers zéro, ce qui a conduit au développement de fonctionnelles permettant d'obtenir des limites correctes. Cependant, ce sujet reste encore un point de débat dans la communauté scientifique :

$$F_x(S) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2 / k} \quad (\text{II.33})$$

Avec : $\kappa = 0.804$, $\mu = \beta(\frac{\pi^2}{3}) = 0.219512$ et $\beta = 0.066725$ sont des paramètres liés à l'expansion du gradient du second ordre.

Cette forme (équation II.33) retrouve la limite correcte du gaz d'électron uniforme ($F_x(0) = 1$), et satisfait les conditions aux limites de Lieb et Oxford [24]

$(\epsilon_x(\vec{r}) \geq -1.679\rho(\vec{r})^{4/3})$ C.à.d. $(F_x(s) \leq 1.804x)$ en donnant $\kappa \leq 0.804$. PBE ont choisi donc la valeur la plus grande c.à.d. $\kappa = 0.804$. Cette forme a été aussi proposée par d'autres auteurs, mais avec en utilisant empiriquement les valeurs κ et μ .

Les approximations GGA, bien qu'efficaces pour de nombreuses propriétés, échouent à prédire correctement les largeurs des bandes interdites, sous-estimant souvent le gap de 50% en raison de la négligence de la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation. la GGA donne généralement une meilleure approximation que la LDA, mais cette amélioration dépend du système étudié et des caractéristiques spécifiques du matériau ou du composé en question.

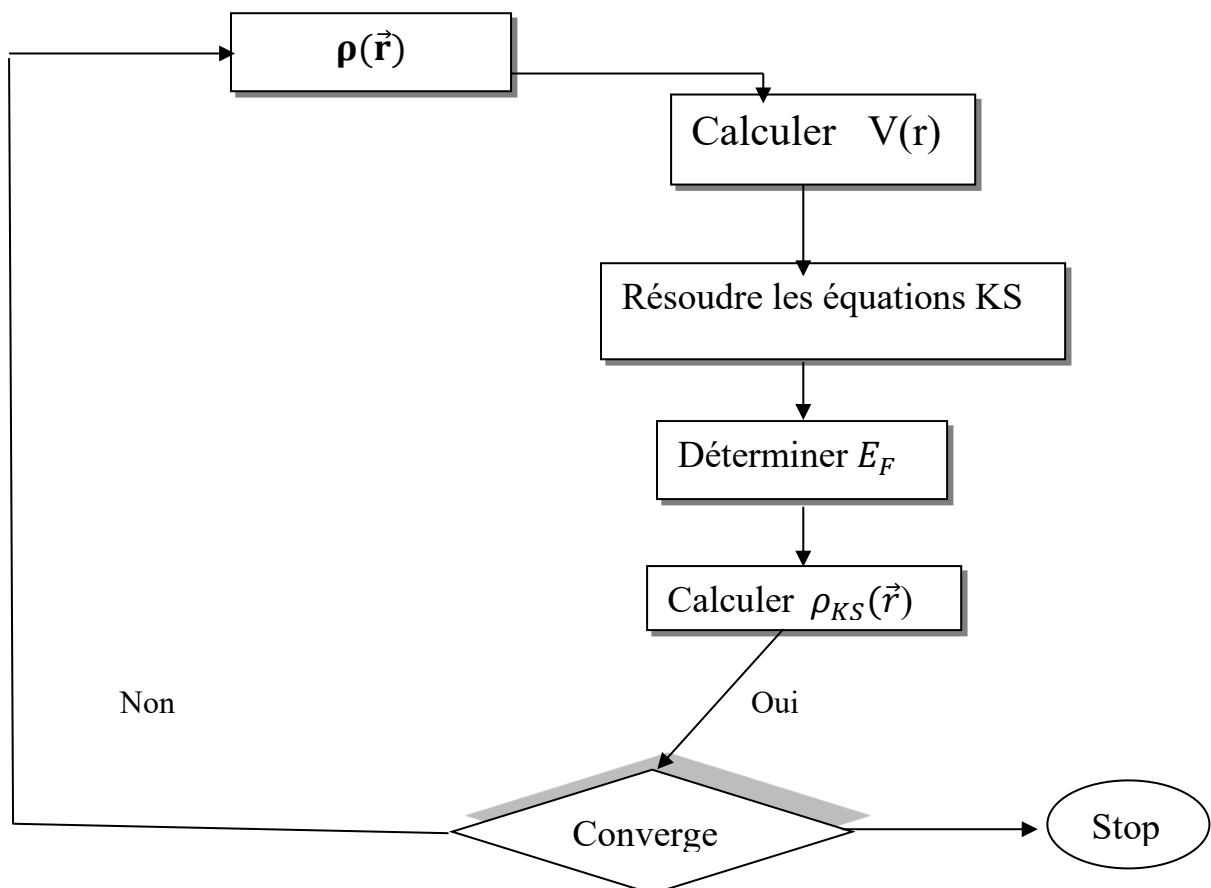


Figure II.1. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT, la résolution des équations de Khon et Sham ne peut être entamée sans le choix d'une base de fonction d'onde. Dans la littérature, Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle pour l'étude des cristaux infinis et périodiques [25]. C'est ce que nous allons développer dans les paragraphes suivants.

La **DFT** utilise une base pour exprimer les potentiels et les fonctions d'ondes. Ce travail se concentre sur la méthode **FPLAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave)**, qui est une amélioration de la méthode **LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)**, développée par **Andersen**. Dans les solides, les **électrons de valence** déterminent les propriétés chimiques, tandis que les **électrons du cœur** sont localisés et indépendants de l'environnement. La méthode **LAPW** améliore les calculs en linéarisant et en augmentant les ondes planes, offrant ainsi une meilleure précision pour modéliser les propriétés des matériaux.

II.6. Principe de la méthode FP-LAPW :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potentiel Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW, (1993)) est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies dans la maille élémentaire. Les fonctions radiales à l'intérieur de la sphère MT et continu avec les ondes planes de l'extérieur. [26]

La base LAPW et la base APW+lo sont utilisées en fonction de la nature des états électroniques du système étudié.

Le potentiel est développé en harmoniques et en séries de Fourier selon la région

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K U_K e^{iK\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} U_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (\text{II. 34})$$

L'introduction d'un potentiel de ce type donne à la méthode FP-LAPW la caractéristique « full potentiel » car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

II.7. Méthode de Pseudo-potentiel :

La méthode des pseudo-potentiels est introduite pour simplifier les calculs. Elle consiste à réduire le système {noyaux + tous les électrons (AE)) à celui d'un système d'électrons de

valence dans le pseudo-potentielle composé du potentiel du noyau et des électrons de cœur. Cependant, le calcul sera réduit uniquement aux électrons de valence qui seront choisis. Cette approximation est bien justifiée du fait que les orbitales de cœur ont une énergie plus basse et localisée près du noyau, elles sont peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Par ailleurs, elles sont difficiles à représenter sur une base car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau, ainsi elles déterminent au premier ordre les propriétés physiques et chimiques. L'idée de base proposée par Fermi est alors la simplification des calculs de structures électroniques par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo-potentiel effectif. Ce qui revient à remplacer un potentiel externe électrons-noyaux par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de cœur [27].

II.8. Qu'est-ce qu'un pseudo potentiel ?

On cherche à étudier le système {noyau + électrons} et donc à calculer :

$$E_{ext}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II. 35})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus et Ω est le volume de la cellule.

On distingue deux types d'électrons : les **électrons de cœur**, situés près du noyau, peu influencés par les noyaux voisins, et qui ne participent pas aux liaisons chimiques, et les **électrons de valence**, plus éloignés du noyau, moins localisés, et responsables des propriétés physico-chimiques du matériau. Les orbitales de cœur sont difficiles à représenter avec des ondes planes, tandis que les orbitales de valence déterminent principalement les caractéristiques du système.

L'idée introduite par Fermi est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur, ce qui influe sur le temps de calcul. C'est l'approximation des cœurs gelés.

L'approximation des cœurs gelés remplace l'effet des électrons de cœur par un pseudo potentiel effectif. Au lieu de traiter le système complet (noyau nu + électrons), on considère union de cœur (noyau + électrons de cœur) et les électrons de valence. Le pseudo potentiel simplifie les interactions en remplaçant le potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, qui tient compte de l'écrantage par les électrons de cœur. Ce pseudo potentiel est conçu

pour reproduire correctement les propriétés du système tout en étant "doux" (permettant des calculs avec une faible énergie de coupure) et "transférable" (capable de prédire des propriétés dans différents environnements thermodynamiques).

Il existe quatre grands types de pseudo potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudos potentiels à norme conservée introduits par Hamman et al [28].
- Les pseudo- potentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [29].
- Les pseudo-potentiels dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al [30].
- Les pseudos-potentiels projetés PAW, acronyme de l'anglais « Projector augmentedwave » [31], qui ne conservent pas la norme.

Nous avons choisi d'utiliser les pseudos potentiels à norme conservée pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique.

II.9. Construction d'un pseudo-potentiel :

Le pseudo-potentiel doit vérifier les propriétés suivantes :

- Il doit être additif, c'est à dire Le pseudo-potentiel totale de plusieurs atomes est la somme des pseudo-potentiel des atomes individuels.
- Il doit être transférable c'est-à-dire pour les environnements chimiques différents, on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel.
- Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel.
- Il est nécessaire d'avoir différents pseudo-potentiels pour les états s, p,d, c-à-d, le pseudo potentiel dépend du moment angulaire (pseudo-potentiel non-local). Ceci est illustré dans la figure (II.2)

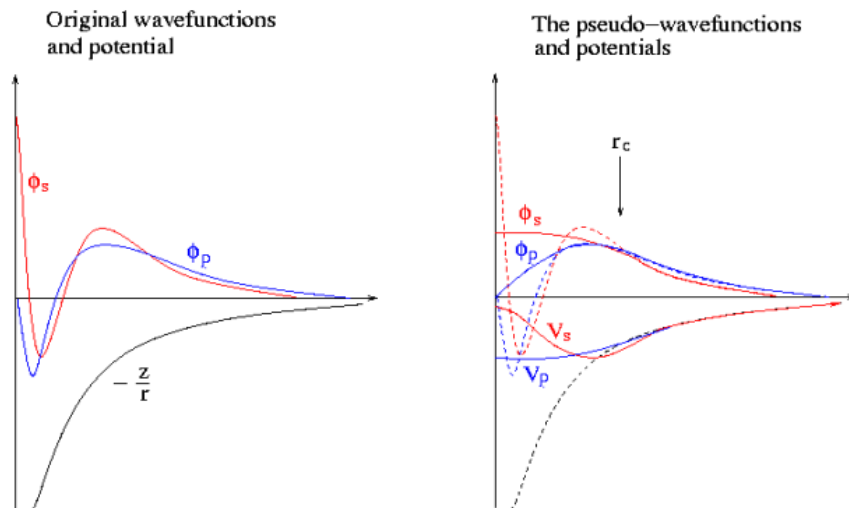


Figure II .2 : Différents types des pseudo-potentiels

De nombreuses méthodes pour générer des pseudo-potentiels ont donc été proposées, chacune imposant ses propres conditions supplémentaires. Les méthodes de construction du pseudo-potential sont divisées en deux catégories : les méthodes de conservation de la norme et les méthodes de non conservation de la norme [32].

II.10. Pseudo-potential à norme conservée :

Le concept du pseudo-potential a été étudié dans les années 1970 par Hamann Schlüter et Chang (H-S-C) [33]. Ils ont conduit à une révolution dans ce champ lorsqu'ils ont proposé une méthode d'extraction des pseudo-potentiels à partir des principes de base de calcul pour les atomes. La méthode de H-S-C exige à la base que, pour une configuration particulière de référence, les résultats fournis par la méthode du pseudo-potential soient en accord avec ceux du calcul faisant intervenir tous les électrons, non seulement pour les valeurs propres de valence, mais aussi pour les fonctions d'onde de valence au-delà de l'extension vers la charge réelle dans cette région ; pour cette raison ce type de pseudo-potential est dit à norme conservée. Cette dernière condition semble essentielle pour obtenir un pseudo-potential de grande qualité [34].

Avec le concept de conservation de la norme, le pseudo fonction d'onde est construit de telle sorte qu'elle soit égale à la fonction d'onde et le pseudo-potential est construit de telle sorte qu'il soit égal au potentiel à l'extérieur du rayon r_c autour de l'atome. A l'intérieur du r_c la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques.

II.11. Quelques exemples de pseudo-potentiel à norme conservé

II.11.a. Pseudo-potentiel de Troullier Martin :

Troullier et Martins ont proposé un para métrisation pour des pseudos potentiels à normes conservées. Tout d'abord, ils prolongent la pseudo-fonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme r^l pour les petits r et ne possède pas de nœuds :

$$R_l^{ps}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & \text{si } r \geq r_c \\ r^l \exp(p(r)) & \text{si } r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Où $p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}$

Les coefficients c_n du polynôme $p(r)$ sont déterminés à partir des conditions suivantes :

- Conservation de la norme à l'intérieur du rayon de coupure :

$$2c_0 - \ln \int_0^{r_c} r^{2l+1} \exp[2p(r) - 2c_0] dr = \ln \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{II.37})$$

- La continuité du pseudo fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées a

$$p(r_c) = \ln \left[\frac{p(r_c)}{l+1} \right] \quad (\text{II.38})$$

$$p'(r_c) = \frac{p'(r_c)}{p(r_c)} - \frac{l(l+1)}{r_c} \quad (\text{II.39})$$

$$p''(r_c) = 2V''_{AE}(r_c) - 2\varepsilon_1 - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \quad (\text{II.40})$$

$$p'''(r_c) = 2V'''_{AE}(r_c) + \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (\text{II.41})$$

$$p4'(r_c) = 2V''_{AE}(r_c) - \frac{4(l+1)}{r_c^3} p'(r_c) + \frac{4(l+1)}{r_c^2} p''(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'''(r_c) - 2[p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (\text{II.42})$$

La courbure nulle du pseudo-potentiel écranté à l'origine $V''_{scr,l}(0) = 0$, qui se transforme à la condition $c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0$ pour obtenir un pseudo-potentiel bien lisse.

Où $p(r) = rR_l^{AE}(r)$ et $V_{AE}(r)$ est le potentiel écranté « tous électrons ». Les dérivées sont par rapport à r .

II.11.b. Les pseudo-potentiels de Hartwigzen Geodecker Hutter :

Hartwigzen Geodecker Hutter ont introduit des petites modifications sur la forme analytique du pseudo-potentiel de Bachelet-Hamman-schluter. La propriété de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schluter [35] est aussi utilisée dans leur construction [36].

La partie locale du pseudo-potentiel est donnée par :

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[c_1 + c_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_4\left(\frac{r}{r_{cl}}\right)^6\right] \quad (\text{II.43})$$

Où erf est la fonction erreur et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique, c.-à-d. la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudo-potentiel est donné par :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-1}^{+1} Y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_{i,j}^l p_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (\text{II.44})$$

Où $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques, l est le moment angulaire et les projecteurs $p_i^l(r)$ sont de la forme Gaussiens :

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(l-1)} \exp\left(\frac{-r^2}{2r_l^2}\right)}{r_l^{l+(4l-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(1+\frac{4l-1}{2}\right)}} \quad (\text{II.45})$$

Γ représente la fonction gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. Une caractéristique spéciale de leur pseudo-potentiel est qu'ils « fitent » leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont-elles même construites à partir de ces derniers.

II.12. Les pseudo-potentiels :

L'approche du pseudo-potentiel est basée sur le fait que le cœur d'un atome n'a aucun effet sur les électrons de valence [37] et que la majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. A partir de ces observations, le cœur électronique peut être considéré comme immobile : c'est l'approximation dite du cœur gelé [38].

La méthode du pseudo-potentiel est une approximation qui remplace le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur par un potentiel effectif. Ce potentiel interagit uniquement avec les électrons de valence, simplifiant ainsi les calculs tout en conservant les principales caractéristiques du système.

Pratiquement, les pseudo-potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , le rayon de la sphère qui délimite la région du cœur, le pseudo-potentiel V_{ps} et les pseudo-fonctions d'onde de valence Ψ_{ps} doivent être identiques au vrai potentiel V et les vraies fonctions d'onde de valence Ψ (figure (II.3)).

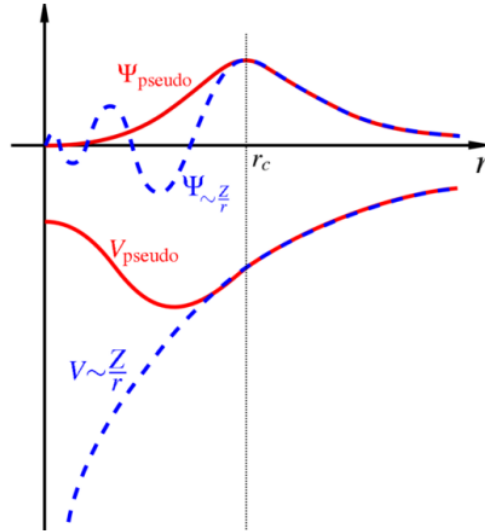


Figure II.3: Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel.

II.13. Description Schématique de construction du pseudo-potentiel :

Utiliser un DFT programme :

$$\psi_{min}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{II.46})$$

Donné

$$\left[-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + V_{ae}(\vec{r}) - \varepsilon_{nl} \right] \psi_{nl}^{ae}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.47})$$

Même pour $r > r_c$ à trouver

$$\left[-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + V_{ps}(\vec{r}) - \varepsilon_{nl} \right] \psi_{nl}^{ps}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.48})$$

On peut écrire le pseudo-potentiel en deux termes, le premier ne dépend que de r , est dit pseudo-potentiel local, et un deuxième terme, comme suit :

$$V_{ps}(\vec{r}) = V_{ion}^{ps}(\vec{r}) = V_{local}(\vec{r}) + \sum_{lm} \Delta V_l(\vec{r}) |l, m\rangle \langle l, m| \quad (\text{II.49})$$

On a donc :

$$\Delta V_l(\vec{r}) = V_{ion,l}(\vec{r}) - V_{local}(\vec{r}) \quad (\text{II.50})$$

II.14. Théorème de Bloch :

Le théorème de Bloch [39] utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'onde électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$ et d'une fonction $f_i(\vec{r})$ de même périodicité que le cristal :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) f_i(\vec{r}) \quad (\text{II.51})$$

Où $f_i(\vec{r} + \vec{R}) = f_i(\vec{r})$ est fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs $\vec{G}$ du réseau réciproque du cristal :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,G} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.52})$$

D'où :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_G c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (\text{II.53})$$

Où $\vec{k}$ est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde à un électron φ_i et les valeurs propres correspondantes ε_i . Le vecteur $\vec{k}$ est un vecteur de réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin (BZ), la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie. Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c.-à-d., au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de point $\vec{k}$.

II.15. Une base d'onde plane :

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point k peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $C_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [40]. En conséquence, la base d'ondes plane peut-être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off énergie" E_{cut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en

augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix d' E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul.

La méthode de Kohn-Sham présente deux problèmes majeurs pour les gros atomes :

1. Les calculs deviennent très lents à cause de l'augmentation du nombre d'électrons à traiter.
2. L'orthogonalité des orbitales augmente l'énergie cinétique maximale, rendant les calculs pour des éléments lourds ou des métaux de transition très coûteux.

Pour résoudre ces problèmes, on utilise :

- **L'approximation du cœur gelé** : les électrons internes (cœur) sont considérés comme fixes, ce qui réduit le nombre d'électrons à traiter.
- **Les pseudo-potentiels** : ils simplifient les interactions entre électrons et noyaux, permettant de réduire l'énergie cinétique et d'optimiser les calculs.

II.16. Procédure de génération d'un pseudo-potentiel atomique :

La méthode de génération d'un pseudo-potentiel atomique est décrite sur la figure (II-4). À partir d'un élément choisi (numéro atomique, configuration électronique) et d'une forme donnée de la fonction d'échange et de corrélation, on effectue des calculs avec tous les électrons par une procédure self-consistante. On obtient alors les valeurs propres (de tous les électrons AE) de chaque orbitale atomique et on peut choisir celles que l'on va considérer comme des orbitales de valence. Pour une forme paramétrée du pseudo-potentiel ionique (dans notre cas la forme de Troullier Martins) et en gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange-corrélation que dans le calcul AE, on ajuste les paramètres du pseudo-potentiel (principalement les rayons de coupure). A ce niveau, on vérifie par rapport la précision que :

Les pseudo-fonctions d'ondes des états de valences sont bien égales aux fonctions d'onde AE des états de valence au-delà du rayon de coupure choisi. - les pseudo valeurs propres sont égaux aux valeurs propres AE des états de valence. Ces deux conditions vérifiées, on obtient un pseudo-potentiel pour l'élément choisi. Il ne reste plus qu'à choisir une partie locale et à le tester. La méthode du pseudo-potentiel simplifie les calculs en remplaçant l'atome par un pseudo-atome, réduisant ainsi le nombre d'orbitales à calculer et la taille de la base utilisée. Elle permet aussi d'inclure les effets relativistes pour les éléments lourds de manière plus simple.

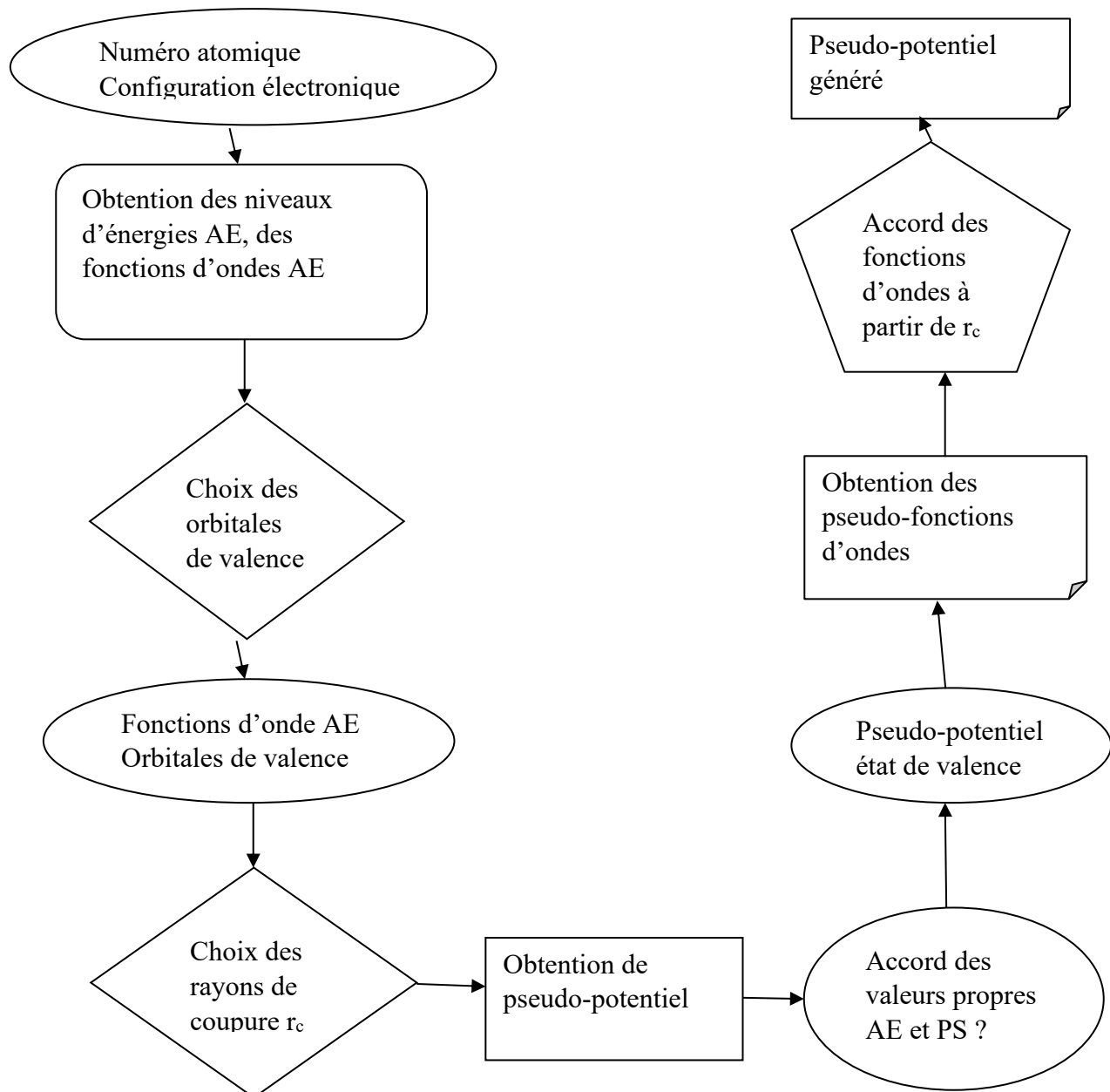


Figure II-4 : Méthode de génération d'un pseudo-potential Troullier-Martins

II.17. Intégration sur la zone de Brillouin et points spéciaux :

L'évaluation de plusieurs quantités, comme l'énergie, densité, ... implique une intégration sur la zone de Brillouin on a deux simplifications pour cela

1. Il faut utiliser suffisamment de points k , surtout dans les zones où la fonction varie rapidement.
2. La symétrie du système permet de simplifier les calculs.

N'importe quelle fonction, qui est périodique dans l'espace réciproque peut être exprimée par des séries de Fourier

$$g(\vec{k}) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{i\vec{k}\vec{R}_n}, \text{ ou } \vec{R}_n \text{ sont les vecteurs du réseau direct.}$$

Des points spéciaux sont choisis pour l'intégration des fonctions périodiques, le premier point le plus spécial est le point de Baldereschi [41], où l'intégration se réduit à un point. Son choix est basé sur, il y a toujours quelques points, point de la valeur moyenne, ou la valeur de l'intégrale vaut à la valeur calculée à ce point, et en utilisant la symétrie de cristal on peut avoir approximativement ces points, les coordonnées de point de la valeur moyenne pour un système cubique sont trouvées d'avoir les valeurs suivantes, cubique simple $\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, cubique à faces centrées $\frac{2\pi}{a}(0.6223, 0.6223, 1/2)$. Chadi et Cohn [42] ont généralisé cette idée et ont donné des équations pour 'les meilleurs' ensembles de points. La méthode générale proposée par Monkhorst et Pack [43] et maintenant la plus utilisée puisqu'elle donne des ensembles uniformes de points déterminés par une formule simple valide quel que soit le cristal, qui est la suivante, pour un système trois dimensions

$$\vec{k}_{n1,n2,n3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{G}_i \text{ Ou } \vec{G}_i \text{ sont les vecteurs de réseau réciproque, } n_i = 1, 2, \dots, N_i$$

La relation précédente permet de sélectionner k points uniformément répartis dans la zone de Brillouin. Ces k sont ensuite divisés en un certain nombre de groupes. Chaque groupe contient un nombre bien déterminé de points k reliés par les opérations de symétrie du groupe ponctuel considéré. Un seul point k_i représentatif est choisi de chaque groupe pour contribuer dans le calcul des valeurs moyennes à travers la zone de Brillouin. On associe à chaque point k_j un facteur de pondération qui traduit le poids avec lequel le groupe qui est représenté par ce point k_j entre dans le calcul, pour plus de détails voir [44]

II.18. Le code CASTEP :

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [45] est défini comme un programme à utiliser la Théorie de la densité fonctionnelle, car ce symbole fournit des concepts sur les énergies Agrégats, forces et pressions appliqués aux spectres optiques, en plus de ce calcul Géométrie optimale, système atomique, structures de gamme, nous pouvons également faire des simulations de dynamique moléculaire (MD). Ce programme a été initialement élargi par le professeur M.C Payne [46], et dans Fortran 90, il a été reformulé à travers un groupe.

CASTEP est un logiciel de simulation développé par Accélères, utilisant la mécanique quantique et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer l'énergie de l'état fondamental des matériaux. Il applique des techniques comme les ondes planes (PW) et les potentiels de pseudo-période (PP) pour étudier les propriétés atomiques et électroniques de matériaux tels que les zéolites, minerais, céramiques et semi-conducteurs.

Les pseudo-potentiels et d'ondes planes (PP-PW) est la technique utilisée par CASTEP pour la résolution de l'équation Kuhn-Schan, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA ; Local Density Approximation) [47] et l'approximation généralisée de gradient (GGA ; Generalized Gradient Approximation) [48, 49, 50] pour la description de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation.

Ce code est utilisé pour simuler l'énergie totale d'un système en appliquant une intégration spéciale des k-points dans la première zone de Brillouin, avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes. Cela permet d'étudier les propriétés électroniques et structurales des matériaux.

En ce qui concerne l'optimisation de la géométrie avec *CASTEP*, ce processus permet de raffiner la géométrie d'une structure, afin de déterminer une configuration stable, comme une structure cristalline ou un polymorphe stable. L'optimisation se fait par un processus itératif, où les coordonnées des atomes et les paramètres de la cellule sont ajustés progressivement pour minimiser l'énergie totale du système. Cette procédure permet d'obtenir la configuration la plus stable possible en termes d'énergie.

II.19. Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP :

Les algorithmes SCF (Self-Consistent Field) dans CASTEP sont des méthodes numériques utilisées pour résoudre les équations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et déterminer l'état fondamental électronique d'un système.

Il existe deux types d'algorithmes :

Un algorithme rapide mais non variationnel, qui peut présenter des instabilités de convergence.

Un algorithme variationnel basé sur la DFT, garantissant une convergence plus stable mais plus lente, en particulier en présence de bandes vides.

Le choix entre ces méthodes dépend des performances de convergence pour un système donné.

II.20. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté la théorie de la DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité), développée par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60. Cette théorie permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir besoin de calculer la fonction d'onde exacte. Très utilisée en physique du solide, la DFT est particulièrement utile pour évaluer les propriétés des matériaux à l'échelle atomique.

L'un des avantages majeurs de la DFT est qu'elle permet de réaliser des calculs quantiques de systèmes complexes à un coût relativement faible. Cela est rendu possible par l'utilisation de méthodes physico-numériques et de techniques comme les pseudo-potentiels, qui simplifient les calculs en évitant de traiter les électrons du noyau atomique et en se concentrant uniquement sur les électrons de valence. Ces approches permettent de réduire la taille de l'Hamiltonien, rendant les simulations plus efficaces.

De plus, l'utilisation de bases spécifiques permet d'améliorer encore l'efficacité des calculs. Enfin, ce chapitre se termine par une présentation succincte du logiciel CASTEP, utilisé dans ce mémoire, qui applique ces principes pour effectuer des simulations basées sur la DFT.

Références bibliographiques

- [1] Schrödinger E, Quantisierung, Ann. D. Physik 79 (1926) 361376.
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, "On the quantum theory of molecules," Ann. Phys, vol. 84, no. 4, pp. 457–484, 1927
- [3] R. M. Martin, Electronic Structure, Basic Théorie and Practical methods, Cambridge University Press, (2004)
- [4] Born, M. Quantenmechanik und Statistik. *Naturwissenschaften*, 15(10), 238-242. (1927).
- [5] van den Berg-Loonen, E. M., Terasaki, P., Kohanof, S., & Christiaans, M. H. (2006). Longitudinal testing of seventy-six renal allograft patients for HLA antibodies: Maastricht experience. *Clinical transplants*, 305-322.
- [6] H. Alloul, Physique des électrons dans les solides : Recueil d'exercices et de problèmes. II, Editions Ecole Polytechnique 2007
- [7] A.F. Al Alam, Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2009
- [8] J.C. Slater, Note on Hartree's method, Physical Review 35(2) (1930) 210.
- [9] A. Sassi, Calcul ab initio des propriétés... Annaba, 2009.
- [10] J. Messud, Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps avec correction d'auto-interaction, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2009
- [11] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, Physical Review 81(3) (1951) 385.
- [12] D.S.SHOLL,J.A.STECKEL,Density Functional Theory: A Practical Introduction.Wiley(2009).
- [13] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [14] Eschrig, H. (1996). *The fundamentals of density functional theory* (Vol. 32). Stuttgart: Teubner.

- [15] Cunjak, R. A., Chadwick, E. M. P., & Shears, M. (1989). Downstream movements and estuarine residence by Atlantic salmon parr (*Salmo salar*). Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 46(9), 1466-1471.
- [16] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical review A, 38(6), 3098.
- [17] Adamo, S. A. (1998). Feeding suppression in the tobacco hornworm, *Manduca sexta*: costs and benefits to the parasitic wasp *Cotesia congregata*. Canadian Journal of Zoology, 76(9), 1634-1640.
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," Physical review, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964
- [19] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [20] P.A.M. DIRAC, Proc. Cambridge Philos. Soc., 26 (1930) 376
- [21] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145, 561 (1966).
- [22] Nadeau, R., Bélanger, É., Lewis-Beck, M. S., Cautrès, B., & Foucault, M. (2012). *Le vote des Français de Mitterrand à Sarkozy. 1988-1995-2002-2007*. Presses de Sciences Po.
- [23] Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. Physical review B, 33(12), 8822.
- [24] Lieb, E. H. (1981). Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules. Reviews of Modern Physics, 53(4), 603.
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [26] T.L. Loucks, ((The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [27] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, J. Phys. : condens-Matter. 10 (1995) 7995.
- [28] D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang. Phys. Rev. Lett, 43. 1494 (1979).
- [29] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B. 41, 7892 (1990).
- [30] S. Geodecker, M. Teter and J. Hutter. Phys. Rev. B. 54, 1703 (1996).
- [31] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev. B. 58, 3641 (1998).
- [32] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, J. Phys. : condens-Matter. 10 (1995) 7995.
- [33] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494, 1981.
- [34] S. BENYETTOU, université de Mohamed Khider de Biskra, 2016.

- [35] G. B. Bachelet, Hamman and M. L. Schluter, Phys. Rev. B 26, p 4199 (1982).
- [36] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev. B. 58, 3641 (1998).
- [37] C. Herring, Physical Review, vol. 57, p. 1169, 1940.
- [38] M. Dolg, Modern quantum methods and algorithms of chemistry, vol. 1, pp. 479-508, 2000.
- [39] F. Bloch, Z. Phys. 59, 208 (1929).
- [40] A. Zaoui and F. Elhadj Hassan, J. Phys, Condens-Matter. 18 (2006) 3647.
- [41] Balderchie, J. B. Mann, T. M. Wilson, J. H. Wood, Phys. Rev. 184 (1969) 672
- [42] D. J. Chadi, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 8 (1973) 4747.
- [43] H. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5189
- [44] A. Bechiri, thèse de doctorat d'état, Université Mentouri- Constantine, (2006).
- [45] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, J. Phys. Condens. Matter, 14, (2002). 2717-2743.
- [46] M. C. Payne, M. C. Teter, M. P. Allan, D. C. Arias, T. A. Joannopoulos, J. D, (1992). Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients, Rev. Mod. Phys, 64, 1045-1097.
- [47] D. M. Ceperley, B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett., 45, (1980). 566-569.
- [48] J. P. Perdew, Y. Wang Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy, Phys. Rev., B 45, (1992). 13244-13249.
- [49] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. (1996). 77- 3865.
- [50] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Phys. Rev. B, 46, (1992). 6671-6687



CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS



III.1. Introduction

Dans le chapitre II, nous avons appris que la méthode des pseudo-potentiels développée, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), constitue un outil pertinent et efficace pour la prédiction des propriétés physiques des matériaux cristallins de structures complexes. Dans le cadre de notre mémoire de master, nous allons étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques de la double pérovskite inorganique de type A_2BX_6 , avec un certain désordre cationique induit par les lacunes. Il s'agit du composé Cs_2CrF_6 [1].

Pour cette analyse, le potentiel d'échange-corrélation utilisé est celui de type GGA-WC [2]. Les calculs ont été réalisés à l'aide du code CASTEP [3], reconnu pour sa robustesse et sa précision. En raison du nombre limité d'études portant sur ce type de matériaux, notre approche théorique vise à fournir une contribution complémentaire permettant de mieux interpréter les résultats expérimentaux disponibles pour cette famille de composés.

Nous avons réalisé dans une première étape une analyse préliminaire sur l'optimisation des paramètres numériques liés à notre méthode de calcul, notamment l'énergie de coupure, généralement contrôlée par le paramètre E_{cutoff} ($E = 450\text{eV}$), et le maillage de points k ($10 \times 10 \times 10$) dans la zone de Brillouin. Après cette étape, nous entamerons l'étude de la stabilité du notre matériaux en fonction des phases magnétique et non magnétique.

III.2. Détail de Calcul

Trois types de structures cristallines peuvent être observés pour les composés de type A_2BX_6 : la structure cubique, la structure tétragonale simple et la structure tétragonale centrée [4]. Dans notre étude, nous nous intéressons à la forme cubique. Les composés A_2BX_6 se cristallisent dans une structure cubique à faces centrées, appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ ($n^\circ 225$). La maille conventionnelle contient 36 atomes, ce qui correspond à quatre mailles élémentaires de 9 atomes chacune ($Z = 4$).

Les positions atomiques caractéristiques de cette structure sont présentées dans le tableau III.1.

L'atome	La position	X	Y	Z
A	(8c)	0.25	0.25	0.25
B	(4a)	0	0	0
X	(24e)	0	0	~ 0.215

Table III.1. Positions atomiques des structures cubiques à face centrée des composés A_2BX_6 .

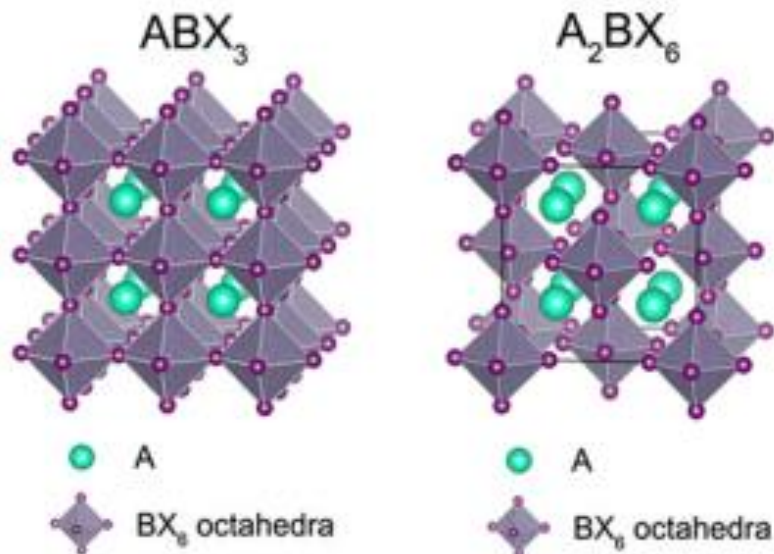


Figure III.1. Structures cristallines de ABX_3 et A_2BX_6

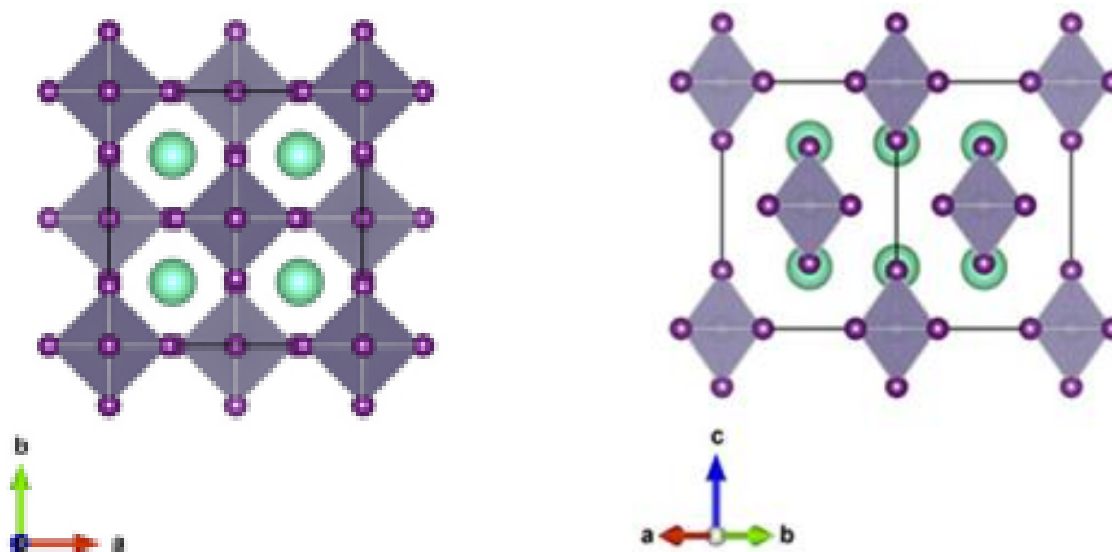


Figure III.2. Structure cristalline du composé A_2BX_6 en $Fm\bar{3}m$ cubique. Les vecteurs de réseau et orientation sont affichés. Les octaèdres BX_6 sont ombrés, les boules violettes aux coins représentant les cations halogénures. Les boules vertes représentent les cations du site A.

Dans cette étude, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et élastiques de composé Cs_2CrF_6 en utilisant la méthode du pseudo-potentiel telle qu'implémentée dans le code CASTEP "Cambridge Serial Total Energy Package". Nous avons également utilisé l'approximation de gradient généralisée (GGA-WC) a été utilisé pour calculer les propriétés structurales, électroniques et élastiques du dit composé Cs_2CrF_6 .

Nous rappelons ici les configurations électroniques des éléments présents : Cs (Césium), Cr (Chrome) et le F (Fluor)

- 1- Cs (Césium, $Z = 55$) : le césium est un métal alcalin. Sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$
- 2- Cr (Chrome, $Z = 24$) le chrome est une exception notable aux règles classiques de remplissage. Il adopte une configuration particulière pour stabiliser ses sous-couches semi-remplies.

La configuration électronique complète est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

- 3- F (Fluor, $Z = 9$)

Le fluor est un halogène, très électronégatif, sa configuration électronique complète : $1s^2 2s^2 2p^5$

III.3. Propriétés structurales

Les pérovskites doubles inorganiques de type A_2BX_6 sont une sous-classe des matériaux de type pérovskite, qui présentent une structure cristalline particulière et des propriétés physico-chimiques intéressantes, notamment dans les domaines de l'optoélectronique, des cellules solaires, et des matériaux ferroélectriques. La formule A_2BX_6 dérive de la structure des pérovskites traditionnelles ABX_3 , mais dans ce cas : A est un cation monovalent (souvent un alcalin comme Cs^+), B est un cation tétravalent (comme Sn^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} ...), X est un anion halogène (Cl^- , Br^- , I^-) [05].

En fonction de paramètres optimisés, nous entamerons l'étude de la stabilité du notre matériaux en fonction des phases ferromagnétique, antiferromagnétiques et non magnétiques. Nous poursuivons, dans la phase où notre matériau serait stable, notre étude par l'examen des propriétés électroniques et élastiques de ce composé.

À température ambiante, la double pérovskite inorganique de type A_2BX_6 cristallise dans la structure cristalline cubique à faces centrées avec le groupe spatial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ($N^\circ 225$). Comme nous l'avons montré dans le tableau précédant, l'atome Cs occupe les positions de Wyckoff 8c avec les

coordonnées (0.25, 0.25, 0.25), tandis que l'atome Cr se trouve aux positions de Wyckoff 4a avec les coordonnées (0, 0, 0), et l'atome F se trouve aux positions de Wyckoff 24e avec les coordonnées (0, 0, 0.215). Dans cette structure, l'atome Cs est entouré de 12 atomes F et se trouve entre les octaèdres (CrF₆), tandis que les atomes Cr sont situés aux coins et aux positions face centrée des octaèdres (CrF₆). La figure III.3 illustre la structure cristalline de composé Cs₂CrF₆.

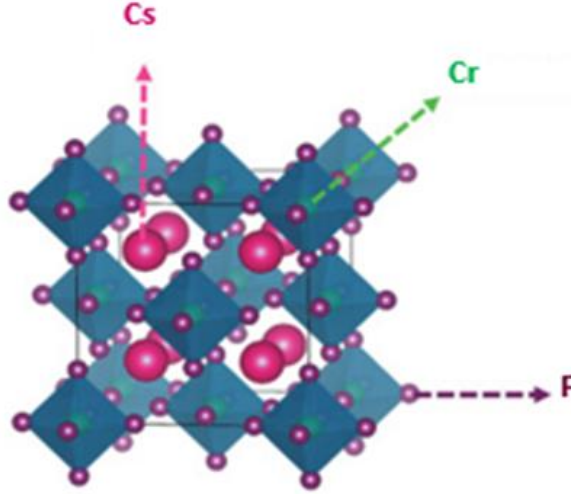


Figure. III.3. La structure cristalline de composé Cs₂CrF₆.

Pour évaluer les propriétés structurales importantes et avant de calculer les propriétés de double pérovskite inorganique Cs₂CrF₆ une optimisation structurale a été réalisée pour déterminer la structure la plus stable sur le plan énergétique parmi trois phases magnétiques différentes : non magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique. L'optimisation structurale a été réalisée en calculant la variation de l'énergie totale en fonction du volume cellulaire unitaire et en ajustant les courbes obtenues à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [6]. Où E_0 , V_0 , B et B' sont l'énergie totale d'équilibre, le volume d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée partielle par rapport à la pression.

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B}{16} \left[\left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^3 B' + \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^2 \left(6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right) \right] \quad (\text{III-1})$$

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.4. Dans ce tableau, on voit que notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique. Le tableau III.2 résume les paramètres

structuraux d'équilibre. Le paramètre du réseau (a_0) a été évalué par deux méthodes, BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) et celle de Birch-Munnaghan. La première méthode a donné une valeur de $a_0 = 9.0399 \text{ \AA}$ tandis que la deuxième a donné une valeur de $8.961255 \text{ \AA}$. La différence entre les deux est de 0.8%. Nous retenons donc la valeur de $a_0 = 8.961255 \text{ \AA}$ pour la suite du calcul. D'ailleurs cette valeur est en accord avec la seule valeur trouvée dans la littérature et qui vaut $9.10 \text{ \AA}$ [7].

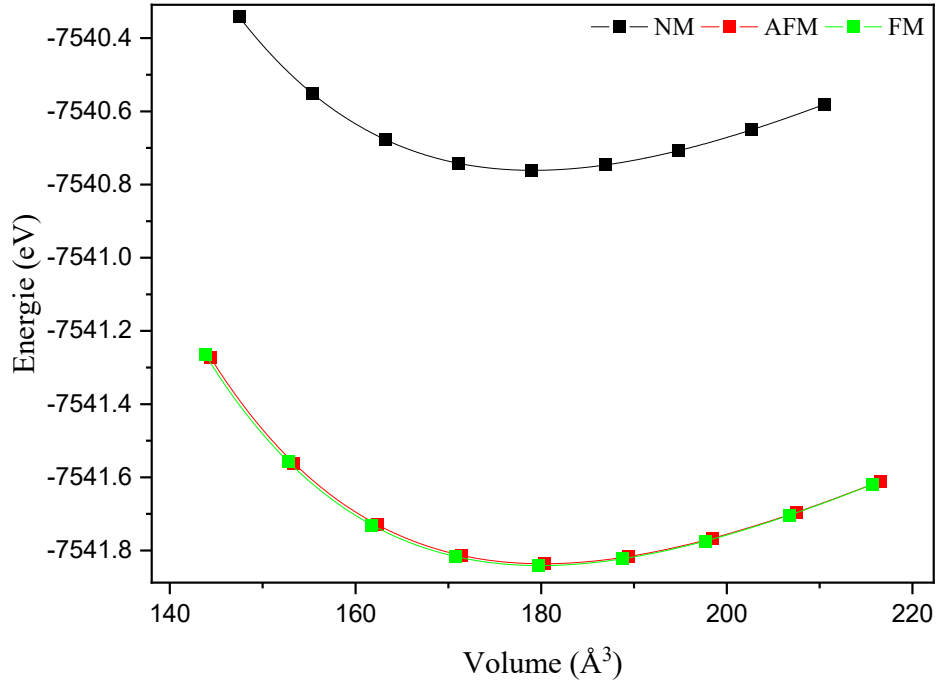


Figure. III.4. Énergie totale par unité de formule dans les phases ferromagnétiques (FM), non magnétiques (NM) et antiferromagnétiques (AFM) en fonction du volume pour Cs_2CrF_6 .

Phase	$a_0 (\text{\AA})$	B	B'	$E_{\min}$
FM	8.961255	15.21789	5.95295	-7541.84155
AFM	9.15	15.15454	5.96945	-7541.83654
NM	9.04	15.30435	5.97387	-7540.7613

Table. III.2. Paramètres de réseau calculés $a_0 (\text{\AA})$, le module de compressibilité B_0 (en GPa), leurs dérivées B'_0 par rapport à la pression énergies et totales minimales E_0 (en Ry), pour Cs_2CrF_6

III.4. Propriétés élastiques

La méthode du pseudo potentiel-code *CASTEP* permet la détermination des constantes élastiques qui caractérisent les propriétés mécaniques des cristaux sous une déformation élémentaire. Pour un réseau cubique simple, il n'y a que trois composantes indépendantes du tenseur constante élastique, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Afin de vérifier la stabilité mécanique de notre matériau, nous avons résumé ces constantes dans le tableau. III.3. On remarque que ces constantes satisfont aux conditions de Born bien connues pour les cubiques mécaniquement stables [8-9] :

$$C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ and } C_{44} > 0 \quad (\text{III-2})$$

Par conséquent, le composé CS_2CrF_6 est mécaniquement stables, comme le montre le tableau. III.3, A partir des valeurs obtenues des modules élastiques, on peut également estimer les valeurs de la température de Debye θ pour notre double pérovskite lacunaire, en utilisant l'expression bien connue :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{2/3} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-2/3} \quad (\text{III-3})$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, M est la masse molaire, n est le nombre total d'atomes par unité de formule, ρ est la densité, h et k sont les constantes de Planck et Boltzmann, v_l et v_t sont les valeurs moyennes des vitesses longitudinale et transversale du son, défini par : $v_l = \sqrt{(3B + 4G)/3\rho}$ et $v_t = \sqrt{G/\rho}$. Pour obtenir les valeurs moyennes des vitesses du son, il est nécessaire de calculer les valeurs moyennes des modules élastiques B et G . Ces valeurs moyennes caractérisent les matériaux polycristallins dans lesquels l'anisotropie est moyennée en raison de l'orientation aléatoire des grains monocristallins individuels. Par la moyenne, le module de masse B a été déterminé par la formule [10] :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III-4})$$

Le module de cisaillement G est exprimé par :

$$G = \frac{1}{5} (3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III-5})$$

Et le paramètre d'anisotropie (A) est défini comme :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III-6})$$

Le reste des constantes élastiques du matériau polycristallin (module d'Young E , coefficient de Poisson ν) ont été estimées à partir des grandeurs G et B selon les relations suivantes pour les milieux isotropes :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III-7})$$

Une caractéristique importante de l'élasticité d'un matériau est le coefficient de Poisson ν , qui est le rapport de la quantité de compression transversale à l'allongement dans le cas de la traction pure, il s'exprime par :

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (\text{III-8})$$

Selon la théorie classique de l'élasticité, la valeur théoriquement étayée du coefficient de Poisson se situe dans la plage $-1,0 < \nu < 0,5$ [11]. La limite supérieure correspond à un matériau incompressible, dont le volume est conservé lors de la déformation, tandis que la forme change sensiblement. La limite inférieure correspond à un matériau dont la forme géométrique est conservée lors de la déformation, mais dont le volume change. Les calculs des propriétés élastiques ont été effectués pour les paramètres de réseau d'équilibre et obtenus en minimisant l'énergie totale. Selon le célèbre Pugh S.F. critère [12], un système est ductile si le $B/G > 1.75$.

Ensuite, selon nos calculs, d'après les résultats obtenus, notre composé stable peut être classé comme un matériau ductile, ce qui est en accord avec les critères mécaniques généralement admis. Cette classification est également confirmée par les données présentées dans le tableau III.3, qui illustrent clairement les paramètres de ductilité du matériau étudié.

Il est bien établi que, pour les cristaux à liaisons covalentes, le coefficient de Poisson est généralement faible, de l'ordre de $\nu \approx 0,1$. Dans le cas de notre matériau, la valeur obtenue pour ν est de 0,29, ce qui indique une contribution covalente relativement modeste aux interactions interatomiques globales. Cette valeur suggère que le caractère covalent prédomine dans le Cs_2CrF_6 .

Le module de compressibilité (ou module de bulk) B exprimé en GPa représente la capacité du matériau à résister à une compression uniforme ; ainsi, plus la valeur de B est élevée, plus le matériau est difficilement compressible. En parallèle, le module de cisaillement G (en GPa) traduit la rigidité du matériau face aux déformations de forme (cisaillement) ; une valeur élevée de G

indique une plus grande résistance à la déformation par glissement. Le rapport B/G constitue un critère fondamental pour distinguer le comportement mécanique du matériau. Dans notre cas, le rapport $B/G = 2,02$, ce qui indique clairement que le composé Cs_2CrF_6 présente un caractère ductile.

Pour la structure cubique, le facteur dit d'anisotropie (A) peut être utilisé pour estimer l'isotropie mécanique, pour un matériau isotrope, $A=1$. La valeur obtenue de A montrée que Cs_2CrF_6 est un composé anisotrope.

C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	E	G	B/G	A	ν	θ
25.085	9.760	7.123	14.868	18.896	7.334	2.027	0.930	0.288	165.996

Table. III.3. Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), modules de compressibilités B , modules de Young E (GPa), modules de cisaillement G (en GPa), B/G , les facteurs d'anisotropies (A) et coefficients de Poisson ν , température de Debye θ (en K) de Cs_2CrF_6 .

III.5. Propriétés électroniques

La première partie de notre travail (optimisation) nous a permis de calculer avec plus de précision les paramètres structuraux de notre matériau. Nous allons donc utiliser ces paramètres pour explorer les propriétés électroniques. Ces propriétés conduisent à une connaissance des propriétés physico-chimiques du matériau, telle que la nature des liaisons chimiques qui se forment entre les différents éléments en question d'une part et d'autre part maîtriser les mécanismes présents dans le transport électronique ainsi que le transfert de charge. Cette étude va être divisée en deux parties, la première est consacrée à l'étude de la structure de bande. Quant à la deuxième, elle est dédiée à la densité d'états électronique.

La structure de bande polarisée en spin de notre composé, dans la gamme d'énergie de $[-10 \text{ eV}, 12 \text{ eV}]$, est représentée sur la figure.III.5, les densités d'états DOS est également présentée sur la figure.III.6. Tous les calculs ont été réalisés en introduisant les paramètres du réseau d'équilibre qui ont été optimisés par l'équation d'état de Birch-Munnaghan. En utilisant l'approche GGA-WC, la structure de bande révèle un comportement métallique dans le sens du spin-down, alors que dans la direction de spin-up, le composé présente un comportement semi-conducteur avec d'écart d'énergie (gap) de 4.7 eV. Ce caractère est dû à l'hybridation entre les

états Cr-3d et F-2p dans les états spin-up, tandis que dans les états spin-down, ces orbitales restent inoccupés ou partiellement occupés. La séparation claire des canaux de spin observée dans la structure de bande suggère que Cs_2CrF_6 pourrait présenter un intérêt potentiel en spintronique, en tant que matériau demi-métallique capable de conduire uniquement un des deux spins.

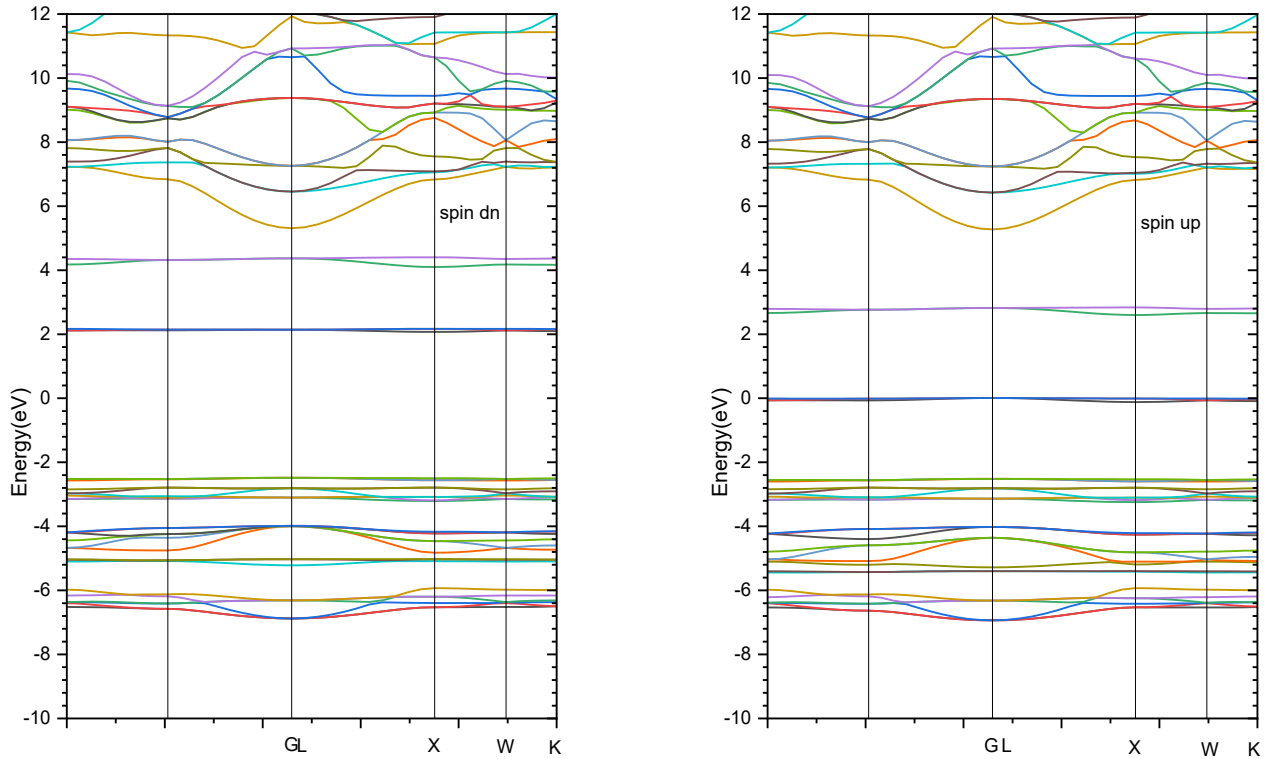


Figure. III.5 : Structure de bande électronique pour le composé Cs_2CrF_6

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Le calcul de la densité d'états est un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes dans toute la zone de Brillouin et non seulement dans des directions privilégiées. Afin d'explorer le processus de ferromagnétisme quantique impliquant l'échange, le transfert et le partage d'électrons, la densité d'états totale et partielle de composé Cs_2CrF_6 ont été calculées en utilisant les approximations GGA-WC, comme montré dans la figure III.6.

Les courbes de densité d'états électroniques partielles confirment le caractère demi-métallique du composé Cs_2CrF_6 , déjà observé dans l'analyse de la structure de bande. La densité

d'états totale (DOS) montre une présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans le canal spin-down, traduisant un comportement métallique, tandis qu'un gap significatif apparaît dans le canal spin-up, confirmant un comportement semi-conducteur.

L'analyse des densités d'états partielles révèle que les orbitales Cr-3d dominent la région proche du niveau de Fermi, en particulier dans le canal spin-down, ce qui indique que le chrome est le principal contributeur à la conduction électronique. Les orbitales F-2p, quant à elles, sont largement impliquées dans les états de valence, notamment entre -6 eV et -2 eV, suggérant une forte hybridation Cr-d / F-p dans le canal spin-up, responsable de l'ouverture du gap. En revanche, les contributions électroniques du cation Cs sont négligeables autour de l'énergie de Fermi, ce qui confirme son rôle essentiellement ionique dans la structure. Ces résultats renforcent la conclusion selon laquelle Cs_2CrF_6 est un demi-métal polarisé en spin, avec un fort potentiel pour des applications en spintronique. Ces résultats sont en accord avec d'autres résultats dans la littérature [13].

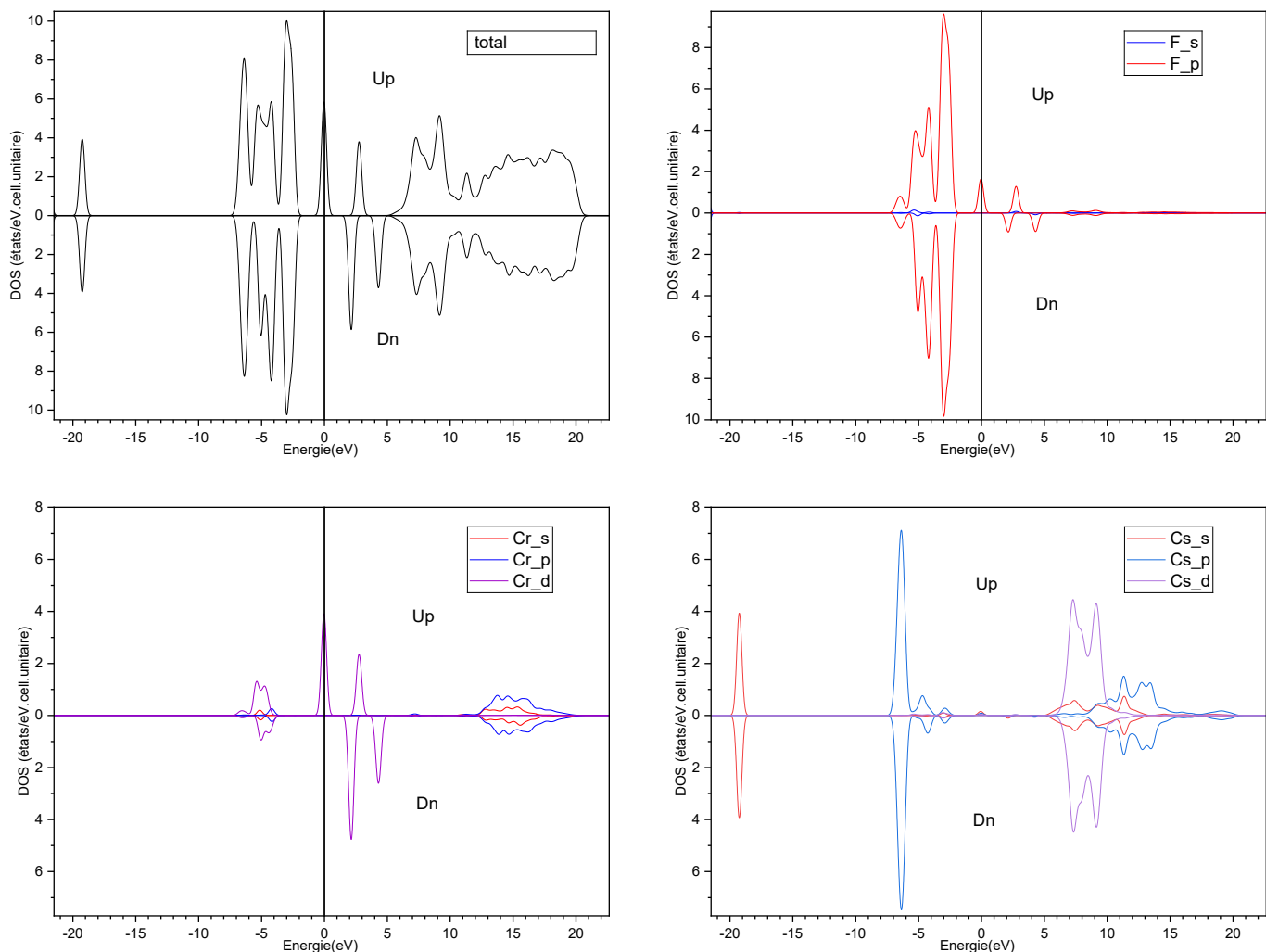


Figure.III.6 : Densité d'états (totale et partiels) pour le composé Cs_2CrF_6 à l'état d'équilibre

III.6. Propriétés magnétiques

Dans cette section, nous analysons les propriétés magnétiques du composé Cs_2CrF_6 en nous basant sur les moments magnétiques locaux obtenus par la méthode de Mulliken, dans le cadre des approximations GGA-WC. Les calculs ont été effectués en utilisant les paramètres structuraux obtenus à l'équilibre.

Les résultats, présentés dans le tableau III.4, indiquent que le moment magnétique total est un entier égal à $2,00 \mu_B$ (μ_B étant le magnéton de Bohr), ce qui est caractéristique d'un état ferromagnétique stable. La décomposition du moment magnétique par atome montre que l'élément Cr est le principal contributeur, avec un moment local d'environ $1,997 \mu_B$, situé presque exclusivement dans ses orbitales d (3,059 électrons spin-up contre 1,099 spin-down). Ce

comportement est typique des métaux de transition avec une configuration partiellement remplie dans les orbitales d.

Composés	Le moment magnétique (μ_B)			
	Cs	Cr	F	Total
Cs_2CrF_6	0.020	1.997	-0.018	2.000

Tableau III.4 : Les moments magnétiques calculés (en magnéton de Bohr μ_B) de composé Cs_2CrF_6 .

En revanche, les atomes de Cs et de F présentent des moments magnétiques très faibles, respectivement $+0.020 \mu_B$ pour Cs et $-0.018 \mu_B$ pour F, indiquant une très faible polarisation induite. La somme de tous les moments locaux confirme ainsi la valeur entière de $2,00 \mu_B$ pour la maille unitaire.

Par ailleurs, l'analyse de la population de charges et des interactions entre atomes (tableau III.4 de Mulliken) montre une forte localisation du spin sur Cr. En outre les liaisons Cr–F présentent une polarisation magnétique faible mais non négligeable, avec des valeurs de spin par liaison d'environ $-0,04$, et une population de liaison voisine de $0,33$. Ces valeurs traduisent une interaction partiellement covalente entre le Cr et les atomes de fluor, cohérente avec la nature des octaèdres CrF_6 présents dans la structure.

En conclusion, Cs_2CrF_6 présente un comportement ferromagnétique, dominé par la polarisation des orbitales d du chrome, avec un moment magnétique total entier, ce qui renforce son potentiel pour des applications magnétiques ou spintroniques.

Atomic Populations (Mulliken)									
Species	Ion	Spin	s	p	d	f	Total	Charge(e)	Spin(hbar/2)
F	1	up:	0.979	2.752	0.000	0.000	3.730	-0.463	-0.003
	1	dn:	0.978	2.755	0.000	0.000	3.733		
F	2	up:	0.979	2.752	0.000	0.000	3.730	-0.463	-0.003
	2	dn:	0.978	2.755	0.000	0.000	3.733		
F	3	up:	0.979	2.752	0.000	0.000	3.730	-0.463	-0.003
	3	dn:	0.978	2.755	0.000	0.000	3.733		
F	4	up:	0.979	2.752	0.000	0.000	3.730	-0.463	-0.003
	4	dn:	0.978	2.755	0.000	0.000	3.733		
F	5	up:	0.979	2.752	0.000	0.000	3.730	-0.463	-0.003
	5	dn:	0.978	2.755	0.000	0.000	3.733		
F	6	up:	0.979	2.752	0.000	0.000	3.730	-0.463	-0.003
	6	dn:	0.978	2.755	0.000	0.000	3.733		
Cr	1	up:	1.177	3.236	3.059	0.000	7.472	1.052	1.997
	1	dn:	1.155	3.221	1.099	0.000	5.475		
Cs	1	up:	1.000	3.001	0.072	0.000	4.073	0.864	0.010
	1	dn:	0.981	3.011	0.071	0.000	4.063		
Cs	2	up:	1.000	3.001	0.072	0.000	4.073	0.864	0.010
	2	dn:	0.981	3.011	0.071	0.000	4.063		

Bond	Population	Spin	Length (Å)
F 6 -- Cr 1	0.33	-0.04	1.83591
F 5 -- Cr 1	0.33	-0.04	1.83591
F 4 -- Cr 1	0.33	-0.04	1.83591
F 3 -- Cr 1	0.33	-0.04	1.83591
F 2 -- Cr 1	0.33	-0.04	1.83591
F 1 -- Cr 1	0.33	-0.04	1.83591
F 4 -- F 6	-0.02	0.00	2.59637
F 2 -- F 5	-0.02	0.00	2.59637
F 1 -- F 5	-0.02	0.00	2.59637
F 3 -- F 6	-0.02	0.00	2.59637
F 3 -- F 5	-0.02	0.00	2.59637
F 2 -- F 6	-0.02	0.00	2.59637
F 1 -- F 6	-0.02	0.00	2.59637
F 1 -- F 4	-0.02	0.00	2.59637
F 4 -- F 5	-0.02	0.00	2.59637
F 2 -- F 4	-0.02	0.00	2.59637
F 2 -- F 3	-0.02	0.00	2.59637
F 1 -- F 3	-0.02	0.00	2.59637
F 4 -- Cs 1	0.04	0.01	3.19298
F 2 -- Cs 1	0.04	0.01	3.19298
F 6 -- Cs 1	0.04	0.01	3.19298
F 5 -- Cs 1	0.04	0.01	3.19298
F 4 -- Cs 2	0.04	0.01	3.19298
F 3 -- Cs 2	0.04	0.01	3.19298
F 3 -- Cs 1	0.04	0.01	3.19298
F 2 -- Cs 2	0.04	0.01	3.19298
F 1 -- Cs 2	0.04	0.01	3.19298
F 6 -- Cs 2	0.04	0.01	3.19298
F 1 -- Cs 1	0.04	0.01	3.19298
F 5 -- Cs 2	0.04	0.01	3.19298
F 5 -- F 6	-0.01	-0.00	3.67183
F 3 -- F 4	-0.01	-0.00	3.67183
F 1 -- F 2	-0.01	-0.00	3.67183
Cr 1 -- Cs 1	-0.73	-0.10	3.87919
Cr 1 -- Cs 2	-0.73	-0.10	3.87919

Tableau III.5 : tableau de Mulliken, obtenu lors de notre calcul avec le code

III.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude théorique approfondie du composé Cs_2CrF_6 , appartenant à la famille des doubles pérovskites lacunaires de type A_2BX_6 , en utilisant la méthode de pseudo-potentiel dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le code CSATEP.

L'analyse structurale a montré que Cs_2CrF_6 se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) stable dans la phase ferromagnétique, avec un paramètre de maille optimisé de 8.961 Å.

Les propriétés élastiques, évaluées à partir des constantes élastiques C_{ij} , confirment que le matériau satisfait les critères de stabilité mécanique de Born. Les modules obtenus (B, G, E), ainsi que le rapport $B/G > 1.75$, indiquent un comportement ductile. La valeur du coefficient de Poisson ($\nu = 0.288$) et le facteur d'anisotropie $A \neq 1$ suggèrent une anisotropie modérée avec une contribution covalente non négligeable dans les liaisons interatomiques.

Sur le plan électronique, l'étude de la structure de bande et de la densité d'états révèle que le composé présente un caractère demi-métallique : semi-conducteur en spin-up (avec un gap d'environ 4.7 eV) et métallique en spin-down. Ce comportement est principalement dû à l'hybridation entre les orbitales Cr-3d et F-2p, avec une conduction électronique essentiellement assurée par les orbitales d du chrome.

Enfin, l'analyse magnétique a mis en évidence un moment magnétique total de 2,00 μ_B par maille unitaire, dominé par l'atome de Cr avec un moment local de 1.997 μ_B , tandis que les contributions de Cs et F restent négligeables. L'analyse Mulliken a confirmé la localisation du spin sur Cr et une liaison Cr-F partiellement covalente.

Ces résultats suggèrent que Cs_2CrF_6 est un matériau stable, ductile, ferromagnétique et demi-métallique, avec un fort intérêt pour les applications en spintronique, en raison de sa polarisation de spin et de la sélectivité de conduction électronique.

Références bibliographiques

- [1] D. Vardarbilt "Soft self-consistent pseudopotential in a generalized eigenvalue formalism Phys. Rev. B 41:7892-7895, 1990.
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [3] Segall, M. D., et al. "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code." Journal of physics: condensed matter 14.11 (2002): 2717.
- [4] Y. Cai, W. Xie, H. Ding, Y. Chen, K. Thirumal, L. H. Wong, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, M. Sherburne, and M. Asta, "Computational study of halide perovskite-derived A_2BX_6 inorganic compounds: chemical trends in electronic structure and structural stability," Chemistry of Materials, vol. 29, no. 18, pp. 7740–7749, 2017
- [5] Akkerman Q A and Manna L 2020 what defines a halogenated Perovskite? Energy lease ACS Energy. 5 604-10
- [6] Murnaghan F D 1944 the compressibility of media under extreme pressures Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30 244-7
- [7] HFAFSA, Mofida, and Zahra KELAIAIA. "Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des composés Cs_2MF_6 (M= Cr et Ni)." (2023).
- [8] R. Hill, "On the elasticity and stability of perfect crystals at finite strain," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1975, pp. 225-240.
- [9] G. Alers and J. Neighbours, "Crystal stability and elastic constants," *Journal of Applied Physics*, vol. 28, pp. 1514-1514, 1957.
- [10] V. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causa, N. Harrison, R. Orlando, and C. Zicovich-Wilson, "CRYSTAL98 user's manual," *University of Torino, Torino*, vol. 230, 1998.
- [11] P. Mott and C. Roland, "Limits to Poisson's ratio in isotropic materials," *Physical review B*, vol. 80, p. 132104, 2009.
- [12] S. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, pp. 823-843, 1954.
- [13] Cheghib, Nedjoua, et al. "Theoretical study of the elastic, electronic, and thermodynamic properties of the Cs_2MF_6 (M= Cr and Mo) perovskites." Russian Journal of Inorganic Chemistry (2024): 1-7.

Conclusion générale

Ce mémoire est consacré à l'étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques du composé Cs_2CrF_6 , un membre prometteur de la famille des doubles pérovskites lacunaires inorganiques de type A_2BX_6 . L'objectif est d'évaluer le potentiel de ce matériau pour des applications avancées, notamment dans le domaine de la spintronique, en raison de son comportement électronique polarisé en spin.

Les calculs ont été réalisés à l'aide de la méthode des pseudo-potentiels, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation GGA-WC pour le potentiel d'échange-corrélation. Tous les résultats numériques ont été obtenus à l'aide du code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package), reconnu pour son efficacité dans la modélisation des matériaux cristallins complexes.

Le mémoire s'ouvre par un rappel des concepts fondamentaux liés aux pérovskites, afin de mieux contextualiser les phénomènes physiques explorés. Ensuite, une présentation détaillée des outils théoriques et numériques utilisés est proposée, avec une attention particulière portée à l'équation de Schrödinger, aux approximations DFT, ainsi qu'à la méthode des pseudo-potentiels et au fonctionnement du code CASTEP.

L'étude proprement dite montre que Cs_2CrF_6 se cristallise dans une structure cubique à faces centrées ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), stable dans la phase ferromagnétique, avec un paramètre de maille optimisé de 8.961 Å. Les constantes élastiques calculées confirment sa stabilité mécanique, sa ductilité ($B/G > 1.75$), et une anisotropie modérée, tandis que la valeur du coefficient de Poisson ($\nu = 0.288$) indique une contribution covalente non négligeable dans les liaisons Cr-F.

Sur le plan électronique, Cs_2CrF_6 présente un comportement demi-métallique : semi-conducteur dans le canal spin-up (gap de 4.7 eV) et métallique dans le canal spin-down. Ce phénomène est principalement dû à l'hybridation entre les orbitales Cr-3d et F-2p, suggérant une sélectivité électronique en fonction du spin, avantageuse pour les dispositifs spintroniques.

L'analyse magnétique révèle un moment magnétique total de $2,00 \mu_B$ par maille unitaire, dominé par l'atome de chrome, tandis que les contributions des atomes de fluor et de césium sont négligeables. L'analyse de Mulliken met en évidence une forte localisation du spin

sur le Cr ainsi qu'une liaison Cr–F partiellement covalente, confirmant la nature mixte (ionique/covalente) du matériau.

En conclusion, le composé Cs_2CrF_6 apparaît comme un matériau stable, ductile, ferromagnétique et demi-métallique, combinant plusieurs propriétés fonctionnelles recherchées pour les technologies spintroniques de nouvelle génération. Ce travail apporte ainsi une contribution utile à la compréhension théorique des doubles pérovskites lacunaires, et peut orienter des recherches expérimentales futures vers la synthèse de matériaux écologiques à hautes performances.