

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
ACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

BENDAOUZIA Smain

Spécialité : Physique

Option : Physique des matériaux

Intitulée

*Etude de premier principe sur la stabilité magnétique
et les propriétés mécaniques, électroniques et optiques
des composés oxyde double pérovskite à base de fer.*

Soutenue le 08 JUILLET 2019

Devant le jury composé de :

Président : Pr. BENKHETTOU Nour-Eddine

Examineurs : Pr. BENALIA Salah-Eddine

Pr. ABIDRI Boualem

Dr. DJOUDI Lakhdar

Directeur de thèse : Dr. RACHED Habib

Co-Directeur de thèse : Pr. RACHED Djamel

UDL-SBA

CU-Tissemsilt

UDL-SBA

CU-Tissemsilt

UHB-CHLEF

UDL-SBA

Année universitaire : 2018/2019

Dédicace

A mes parents.

A mes frères et ma sœur.

A toute ma famille et à tous mes amis.....

A mes enfants khalil errahmane ,walid , adem , Isra et mon
épouse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Laboratoire des Matériaux Magnétiques (LMM) l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbes (*UDL-SBA*) sous la direction de Monsieur le professeur *H. RACHED*. Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur *Dr. H. RACHED* maître de Conférences à l'Université Hassiba Benbouali de Chlef (*UHBC*), qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant pour ces qualités humaines et pour sa connaissances scientifiques qui m'ont aidé et à sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours. Je tiens à remercier mon co-encadreur *D. RACHED*, professeure à l'Université de l'*UDL-SBA*.

Je remercie MR *Pr. BENKHETTOU Nour-Eddine* pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury.

J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à Monsieur *Pr. ABIDRI Boualem* Professeur à l'Université de l'*UDL-SBA*. A Monsieur *Pr. BENALIA Salah-Eddine* Professeur à l'Université de *CU-Tissemsilt* et A Monsieur *Dr. DJOUDI Lakhdar* Professeur à l'Université de *CU-Tissemsilt* d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury. Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du Laboratoire de (LMM) Matériaux et développement durable l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbes (*UDL-SBA*). et je n'oublie pas mes très chères amies, Dehou Mohamed, Mechta Abdelkader et Houidef Abdelkader.

Table des Matières

Remerciements.....	III
Table des matières.....	IV
Liste des figures	V
Liste des tableaux.....	XI
Résumé	XII
Introduction générale.....	01

Chapitre I : Le magnétisme

Perspectives historiques.....	04
Introduction	08
I.1. Propriétés Magnétiques	09
I.1.1. Rappel de définitions, notations.....	09
I.1.1.1. Induction magnétique et champ magnétique dans le vide.....	09
I.1.1.2. Matériaux magnétiques. Définition.....	11
I.1.1.3. Moment magnétique atomique. Instrument d'étude des matériaux magnétiques.....	11
I.1.1.4. Induction magnétique et champ magnétique dans la matière.....	12
I.1.1.5. Vecteur aimantation.....	13
I.1.1.6. Vecteur polarisation magnétique.....	14
I.1.1.7. Susceptibilité magnétique.....	14
I.1.1.8. Perméabilité magnétique.....	14
I.1.1.9. Magnéton de Bohr.....	14
I.2. Classification des types de magnétisme.....	15
I.2.1. Description macroscopique du magnétisme dans la matière.....	15
I.2.2. Diamagnétisme.....	15
I.2.2.1. Description classique du diamagnétisme.....	16
I.2.2.2. Limite de la description classique.....	16
I.2.2.3. Description quantique du diamagnétisme.....	16

I.2.3. Paramagnétisme.....	17
I.2.3.1. Description classique du paramagnétisme.....	17
I.2.3.2. Limite de la description classique.....	17
I.2.3.3. Description quantique du paramagnétisme.....	18
I.2.4. Aimants naturels et permanents : Ferromagnétisme.....	18
I.2.4.1. Corps ferromagnétiques.....	19
I.3. Courbe de première aimantation.....	19
I.4. Cycles d'hystérésis.....	20
I.4.1. Conséquences de l'hystérésis pour des matériaux ferromagnétiques.....	20
I.4.1.1. Matériaux magnétiques doux.....	21
I.4.1.2. Matériaux magnétiques durs.....	22
I.4.2. Origine microscopique du ferromagnétisme.....	23
I.5. Domaines de Weiss.....	23
I.6. Classification des effets magnétiques.....	23
I.7. Applications.....	25
I.7.2. Capteur de courant à effet Hall.....	25
I.7.1. Stockage de l'information	25
<u>Bibliographie</u>	26

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1.Introduction	27
II.2.Équation de Schrödinger	27
II.3. L'approximation de Born- Oppenheimer	28
II.4. L'approximation de Hartree - Fock	29
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	30
II.5.1.L'approche de Thomas-Fermi	31
II.5.2.Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	31
II.5.2.1.Théorème 01.....	31
II.5.2.2. Théorème 02.....	32
II.5.3. Les équations de Kohn- Sham	32
II.5.4. L'approximation de la densité locale (LDA)	34

II .5.5. Approximation de la densité locale Spin (LSDA)	34
II.5.6. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	35
II.5.7. L'auto-cohérence dans les calculs	35
II.6. les composés à forte corrélations	37
II.6.1. Quelques problèmes rencontrés avec les approximations L(S)DA et GGA	37
II.6.2. La méthode LDA + U	38
II.6.2.1.Introduction	38
II.6.2.2.Correction LSDA+U	38
II.6.2.3. L'énergie fonctionnelle totale de la LDA +U	39
II.6.2.4. La méthode LDA + U	39
II.6.2.5. Conclusion	45
Références bibliographiques.....	46

Chapitre III : Les méthodes de calculs FP-LAPW et FP-LMTO

III.1. Introduction.....	47
III.2.La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW).....	47
III.2.1. Potentiels périodiques et fonctions de Bloch	48
III.2.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	51
III.2.3. la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	53
III.2.3.1.Les bases de la FP-LAPW	53
III.2.3.2.Constructions des fonctions radiales.....	54
III.3. La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO)	55
III.3.1. La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO) ...	56
III.3.2. Le principe de la méthode FP-LMTO.....	56
III.3.3. Les avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	58
III.3.3.1. Les avantages de la méthode LMTO.....	58
III.3.3.2. Les inconvénients de la méthode LMTO	58
III.4.Le code Wien2k.....	59
III.4.1.Ecoulement des programmes du code Wien2k.....	59
Références bibliographiques	61

IV : Résultats et Discussions

Introduction.....	62
IV.1.Détail de calcul.....	63
IV.2. Les propriétés de l'état fondamental et la stabilité magnétique.....	63
IV.3. Propriétés mécaniques et température de Debye.....	68
IV.3.1. Propriétés élastiques.....	68
IV.3.2.Dureté.....	73
IV.3.3. Température de debye.....	73
IV.4. Structure électronique et propriétés magnétiques.....	74
IV.5.Propriétés optiques.....	83
Références bibliographiques.....	92
conclusion generale	95

Liste des figures

Chapitre I : Le magnétisme

Figure.I.1 . Classification périodique des éléments, les orbitales d des éléments de transition sont à l'origine des propriétés magnétiques, électriques et optiques de ces éléments et de leurs composés.	9
Figure.I.2 .Induction magnétique et champ magnétique dans le vide Expérience No1.....	9
Figure.I.3 . Induction magnétique et champ magnétique dans le vide Expérience No2.....	9
Figure.I.4 . le dipôle magnétique	11
Figure.I.5 . le courant ampérien	11
Figure.I.6 . Etapes d'une étude complète du magnétisme	12
Figure.I.7 .courbe de l' aimantation	19
Figure.I.8 . courbe du champ magnétique dans le matériau.....	19
Figure.I.9 . Matériaux magnétiques doux	21
Figure.I.10 . Matériaux magnétiques durs	22

Chapitre II . Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Figure II.1 . Schéma de l'auto-cohérence dans les calculs de la DFT.....	36
---------------------------------------------------------------------------------	----

Chapitre III . Les méthodes de calculs FP-LAPW et FP-LMTO

Figure.III.1. potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a)potentiel total , et (b) potentiel muffin-tin	48
Figure.III.2 . Schéma de la répartition de maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	51
Figure.III.3 .:Régions de calcul des approximations de la MTA et de l'ASA , s_R :rayon de la sphère MT , s :rayon de la sphère atomique de wigner -seitz	52
Figure.III.4. Organisation des programmes dans Wien2k.....	60

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Figure : IV. 1. La structure cristalline du composé double pérovskite $\text{Pb}_2\text{FeMoO}_6$ avec six sites d'octaèdre MoO_6	64
Figure : IV. 2. Les trois configurations magnétiques : ferromagnétiques, ferrimagnétiques et anti-ferromagnétiques. Les flèches indiquent les orientations du moment magnétique de spin pour les atomes Fe et Mo.	65
Figure IV.3.a. Calcul des structures de bandes de spin up et de spin down pour $\text{Pb}_2\text{FeMoO}_6$ le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin avec l'approche GGA.....	75
Figure IV.4.a. Calcul des structures de bandes de spin up et de spin down pour $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin avec l'approche GGA.....	75
Figure IV.5.a. Calcul des structures de bandes de spin up et de spin down pour Pb_2FeWO_6 le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin avec l'approche GGA.....	76
Figure IV.3.b. Calcul des structures de bandes de spin up et de spin down pour $\text{Pb}_2\text{FeMoO}_6$ le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin avec l'approche GGA + U.....	77
Figure IV.4.b. Calcul des structures de bandes de spin up et de spin down pour $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin avec l'approche GGA + U.....	77
Figure IV.5.b. Calcul des structures de bandes de spin up et de spin down pour Pb_2FeWO_6 le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin avec l'approche GGA + U.....	78
Figure IV.6. Densité d'états totaux et partiels calculés (TDOS, PDOS) pour $\text{Pb}_2\text{FeMoO}_6$ avec l'approche GGA + U.....	80
Figure IV.7. Densité calculée des états totaux et partiels (TDOS, PDOS) pour $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ avec l'approche GGA + U.....	81
Figure IV.8. Densité calculée des états totaux et partiels (TDOS, PDOS) pour Pb_2FeWO_6 avec l'approche GGA + U.....	82

Figure IV.9. Les spectres de fonctions diélectriques imaginaires pour Pb_2FeMO_6 (M = Mo, Re et W) pour les deux directions de spins calculés avec l'approche GGA + U.....	85
Figure IV.10. Les spectres de la fonction diélectrique réelle pour Pb_2FeMO_6 avec (M = Mo, Re et W) pour les deux directions de spins calculés avec l'approche GGA + U.....	86
Figure IV.11. Spectre de réflectivité calculé pour Pb_2FeMO_6 avec (M = Mo, Re et W) avec l'approche GGA + U.....	88
Figure IV.12. Indice de réfraction calculé (n) en fonction de l'énergie pour Pb_2FeMO_6 avec (M = Mo, Re et W) avec l'approche GGA + U.....	89
Figure IV.13. Calcul des spectres du coefficient d'absorption dans 10^4cm^{-1} pour Pb_2FeMO_6 avec (M = Mo, Re et W) avec l'approche GGA + U	90

Liste des tableaux:

Chapitre I : Le magnétisme

Tab.I .1 Les principales familles de matériaux magnétiques.....24

Chapitre IV . Résultats et Discussions

Tableau IV.1. Les caractéristiques cristallographiques ainsi que les positions atomiques des composés Pb_2FeMO_6 ($M = Mo, Re$ et W).....64

Tableau IV .2. Paramètres structuraux calculés des structures relaxées, enthalpie de formation et différences d'énergie entre les états FiM et (FM, AFM) ainsi que d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour les composés Pb_2FeMO_6 ($M = Mo, Re$ et W).....67

Tableau IV . 3. Constantes élastiques calculées (C_{ij}) (en GPa), module d'élasticité (B_0, G et E) (en GPa), coefficient de Poisson (ν), rapport B / G , facteur anisotrope de cisaillement pour les deux plans de cisaillement différents ($A1$ et $A2$), la pression de Cauchy et la dureté Vickers (H_v) (en GPa) pour les composés Pb_2FeMO_6 ($M = Mo, Re$ et W)..... 71

Tableau IV . 4. Densité (ρ en (g / cm^3), vitesse du son longitudinal, transversal et moyen (V_l, V_t et v_m en (m / s)) ainsi que la température de Debye (θ_D) en ($^\circ K$)) pour les composés Pb_2FeMO_6 ($M = Mo, Re$ et W).....74

Tableau IV . 5. Moments magnétiques locaux calculés (M_{Fe}, M_{Mo}, M_{Re} et M_W) et totaux (M_{TOT}) ainsi que bande interdite demi-métallique (E_g (HM)) et polarisation de spin calculée pour composés Pb_2FeMO_6 ($M = Mo, Re$ et W). D'autres résultats théoriques sont également répertoriés à titre de comparaison).....79

Résumé

L'objectif principal du présent travail est d'obtenir un rapport sur la stabilité de la phase magnétique, les propriétés mécaniques, électroniques et optiques des oxydes de double pérovskite Pb_2FeMO_6 ($M = Mo, Re$ et W) en utilisant la méthode *ab-initio* des onde- plane, basée sur la méthode la plus précise pour le calcul de la structure électronique des solides qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange-corrélation (XC) des électrons a été traitée à l'aide de la paramétrisation de Perdew-Burke-Ernzerhof. Les propriétés électroniques de l'état fondamental pour différentes configurations magnétiques (phases ferromagnétique (FM), ferrimagnétique (FiM) et antiferromagnétique (AFM)) ont été calculées. Les enthalpies de formation ont été évaluées afin de déterminer la stabilité de nos composés. Les résultats montrent que les composés examinés sont assez stables même à des températures élevées. Les constantes élastiques indépendantes sont obtenues en utilisant le code Tetra-élastique, ce qui donne les propriétés mécaniques suivantes: module d'élasticité (B), module de cisaillement (G), module d'Young (E), coefficient de Poisson (ν) et température de Debye. dureté (Hv). Le calcul de la structure électronique révèle le caractère ferrimagnétique demi-métallique (FiM-HM) pour les trois composés double pérovskite. Les constantes optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, réflectivité optique et coefficient d'absorption ont été calculées et discutées en détail. Par conséquent, nos composés sont identifiés comme des candidats potentiels pour des applications spintroniques et des dispositifs électroniques à haute performance.

MOTS-CLÉS: Calcul du premier principe; Matériaux d'oxyde; Matériaux magnétiques; Double Perovskite; Application Spintronic.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو الحصول على تقرير عن استقرار المرحلة المغناطيسية، الخواص الميكانيكية والإلكترونية والبصرية لأكاسيد بيروفسكيت المزدوجة Pb_2FeMO_6 ($Re, Mo = M$ و W) باستخدام طريقة حسابات الموجة السطحية، على أساس أكثر الطرق دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة وهي نظرية الدالية للكثافة (DFT). وقد تمت معالجة طاقة التبادل و الارتباط (XC) للإلكترونات باستخدام المعايير والثوابت Burke-Perdew Ernzerhof. وحسبت الخصائص الإلكترونية من تكوينات الحالة الأساسية لمختلف التكوينات المغناطيسية (مراحل الفيروالمغناطيسية (FM)، الفيرو مغناطيسية (FIM) ومضاد الانجذاب المغناطيسي (AFM)). تم تقييم المحتوى الحراري التشكلي لتحديد استقرار مركباتنا. أظهرت النتائج أن المركبات التي تم فحصها مستقرة تمامًا حتى عند درجات الحرارة المرتفعة. ويتم الحصول على الثوابت المرنة المستقلة باستخدام حزمة برنامج Tetra-élastique، التي تعطي الخصائص الميكانيكية التالية: معامل المرونة (B)، معامل القص (G)، معامل يونغ (E)، ونسبة بواسون (ν) ودرجة حرارة ديبيي و الصلابة (Hv). حسابات التركيب الإلكتروني كشفت فيري المغناطيسية شبه نصف ناقل (FIM-HM) للمركبات الثلاثة لبيروفسكيت المزدوجة. تم حساب الثوابت البصرية كالدوال شبه عازلة، معامل الانكسار، الانعكاس الضوئي ومعامل الامتصاص ومناقشتها بالتفصيل. لذلك، يتم تحديد المركبات كمرشحين جيدين للتطبيقات Spintronic والأجهزة الإلكترونية عالية الأداء.

الكلمات الرئيسية: حساب المبدأ الأول؛ المركبات المؤكسدة؛ المواد المغناطيسية؛ بيروفسكيت المزدوج. تطبيق Spintronic

ABSTRACT

The main goal of the present work is to obtain report on the magnetic phase stability, mechanical, electronic and optical properties of double perovskite oxides Pb_2FeMO_6 ($M = \text{Mo}, \text{Re}$ and W) by employing the *ab-initio* plane-wave method, based on the most accurate method for the computation of the electronic structure of solids which is the density functional theory (DFT). The exchange-correlation (XC) energy of electrons was treated using the Perdew–Burke–Ernzerhof parametrization. The ground-state electronic properties for different magnetic configurations (ferromagnetic (FM), ferrimagnetic (FiM) and antiferromagnetic (AFM) phases) were calculated. The formation enthalpies has been evaluated in order to determinate the stability of our compounds. The results show that the examined compounds are quite stable even at high temperatures. The independent elastic constants are obtained by using Tetra-elastic package, yielding the related mechanical properties including bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E), Poisson's ratio (ν) and Debye temperature as well as the Vickers's hardness (H_v). The electronic structure calculation reveal the half-metallic ferrimagnets (FiM-HM) for the three double perovskite compounds. The optical constants as the dielectric function, refractive index, optical reflectivity and absorption coefficient were calculated and discussed in detail. Therefore, our compounds are identified as potential candidates for spintronic applications and high performance electronic devices.

KEYWORDS: First-principle Calculation; Oxide Materials; Magnetic Materials; Double Perovskite; Spintronic Application.

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et la prédiction des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant qui est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec cette dernière vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

La résolution des problèmes quantiques constitués par les systèmes physiques de différentes natures (atomes, molécules ou solides) et traités dans la branche de la matière condensée est réalisée sur la base d'une application des concepts de la mécanique quantique et d'un certain nombre d'approximations simplificatrices (mais rigoureuses) de manière à permettre une description microscopique des propriétés et des phénomènes de l'état fondamental des systèmes en question, à travers leurs mouvements électroniques. En fait, le traitement exact des systèmes quantiques réels est le plus souvent confronté au problème du nombre important de variables (électroniques et nucléaires) les caractérisant et rendant leur résolution exacte une tâche quasiment impossible à réaliser.

L'une des techniques adoptées pour surmonter ce type de problèmes cruciaux est le recours à des approximations des systèmes réels complexes par des systèmes voisins de moindre complexité, des corrections sont par la suite apportées aux solutions approximatives résultantes de manière à mieux les concorder avec les données expérimentales.

La seule difficulté susceptible d'être soulevée est celle liée au choix approprié des approximations à mettre en œuvre ainsi qu'à celui de la base des fonctions d'essai à appliquer, des choix entièrement dépendant de la nature des problèmes à résoudre.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes poly électroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier, la théorie de la DFT est basée sur une description du système en entier de manière à constituer une meilleure approximation pour la résolution de ce type de problèmes poly électroniques.

Le formalisme de la DFT est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et allant au-delà de la HFA, à travers une prise en compte des effets de corrélation dans ses études des propriétés physiques de l'état fondamental des systèmes poly électroniques corrélés, les corrections ainsi introduites en termes de contributions d'échange-corrélation (XC) ont

révélé une meilleure précision de calculs des énergies des systèmes poly électroniques.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises.

Pour décrire un matériau, Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques,...), et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui le constituent. À la différence d'autres proviennent du fait que les calculs ab-initio prendront beaucoup de temps de calcul et que les méthodes atomistiques ne dure pas longtemps pour compléter. Les méthodes de simulation sont un outil idéal pour comprendre et de prédire les propriétés de la matière. Il y a plusieurs méthodes théoriques disponibles pour l'étude des propriétés des matériaux, et notamment l'ab-initio (théorie de la densité fonctionnelle). Ab initio, vient de la signification latine premiers principes, est un groupe de méthodes permettant de calculer les propriétés des matériaux en n'utilisant rien d'autre que l'équation de Schrödinger et les valeurs des constantes fondamentales. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a été formulée par Hohenberg et Kohn et Sham (1965) qui a fourni les fondations pour des calculs précis. En DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions, une énergie cinétique, une énergie classique de Coulomb dû à des interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées dans le système, et un terme appelé l'énergie d'échange-corrélation qui assure toutes les interactions à plusieurs corps.

L'approximation de la densité local (GGA) s'est avéré être informatiquement pratique et étonnamment précis. La GGA est exacte pour un métal parfait (qui a une densité d'électrons constante) et devient moins précise pour les systèmes avec plus ou moins de densité d'électrons. Remarquablement, la GGA est également très bien adaptée pour les systèmes avec une forte densité électronique tels que les métaux de transition.

Wien2k c'est un programme qui emploie la DFT pour simuler les propriétés des solides, et prédire leur propriétés, y compris les propriétés structurales, les structures de bande, la densité d'états, Wien2k fonctionne sous Windows, Wien2k est un logiciel souple qui apporte certaines simulations des matériaux et la technologie de modélisation les plus avancés au monde. Ce logiciel combine la mécanique quantique, mécanique moléculaire, modélisation, et la simulation comme instrument d'analyse et les corrélations statistiques dans un environnement de modélisation facile à utiliser. Il rend simple pour communiquer des idées liées à la structure des matériaux, aux propriétés et à résoudre des problèmes critiques dans les industries chimiques et des matériaux.

Dans ce travail, nous avons appliqué la méthode de calcul (ab-initio) pour retrouver les résultats dans le cas d'un composé de type double pérovskite à savoir le Pb_2FeMO_6 avec ($M = \text{Mo}, \text{Re}$ et W), nous avons effectué des calculs dans le cadre des méthodes basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation de gradient généralisée (GGA) au sein de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) de premier principe, implémentée dans le code de Wien2k.

Ce mémoire aura pour objectif principal de comprendre et de se familiariser avec l'outil théorique, informatique et d'investir les systèmes de calcul cités précédemment. Ce manuscrit est composé de deux parties, une introduction générale et une conclusion générale.

La première partie présente le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail, elle est composée de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous abordons l'étude des propriétés magnétiques et hystériques caractéristiques des matériaux. Dans un premier temps, nous fixons notre attention sur l'étude des propriétés magnétiques des matériaux. Pour ce fait, nous exposons l'origine du magnétisme et la classification magnétiques des matériaux.

Dans le deuxième chapitre, nous donnons un aperçu sur les bases théoriques où nous présentons les généralités relatives au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous décrivons les équations de Kohn-Sham qui donnent une nouvelle forme de l'équation de Schrödinger où nous faisons intervenir le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT). Nous introduisons par la suite les approximations utilisées pour traiter les potentiels d'échange et de corrélation telle que la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA); enfin nous discutons sur la procédure d'auto-cohérence utilisée dans la résolution des équations Kohn-Sham.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons les méthodes de calcul avec celle utilisée dans notre travail, en l'occurrence la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) et la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO). Nous terminons par la présentation de logiciel (code) Wien2K utilisé.

La deuxième partie présente par le chapitre (IV) est une application directe de la DFT au matériau Pb_2FeMO_6 ($M=\text{Mo}, \text{Re}$ et W) dans les différents de phases. Nous exposons les résultats obtenus avec leurs interprétations. Ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Nous terminons par une conclusion générale qui résume l'essentiel des points abordés et les résultats les plus intéressants.

Chapitre I

Magnétisme

Perspectives historiques

Le magnétisme préoccupe les hommes depuis des temps très anciens. Il existe d'ailleurs une légende des matériaux magnétiques, qui fait remonter leur découverte par les Chinois à 2 500 ans av. J.C. La pierre à aimant (magnétite : $Fe_3 O_4$) aurait été utilisée à cette époque pour la fabrication de boussoles rudimentaires guidant les voyageurs dans les déserts.

Si l'on se limite aux témoignages historiques, la première observation du magnétisme date du 6^{ème} siècle av. J.C. A cette date, Thales de Milet remarque que certains minerais de fer en provenance de Magnésie (Asie Mineure) attirent le fer. Sur le plan des applications, le plus ancien texte faisant mention d'une aiguille aimantée est chinois et date de la fin du 1 le siècle. Il faut attendre un siècle encore pour trouver pareille mention dans un texte européen. Il est certain que l'Occident a hérité la boussole de la Chine, sous une forme déjà élaborée. Les théories du magnétisme furent nombreuses. Lucrèce (1^{er} s. av. J.C.) avait prévu, dans *De Rerum Natura*, que le chemin qui mènerait à la compréhension des phénomènes observés sur la pierre à aimant serait fort long. Cette prédiction devait se révéler d'une grande pertinence. En effet, on est encore loin du terme aujourd'hui !

La lettre sur la pierre d'aimant (1269) de Peregrinus de Maricourt peut être considérée comme la première contribution scientifique à la connaissance du magnétisme, par les développements de la méthode expérimentale qu'elle apporte. Malgré ce document rigoureux, les théories animistes continuèrent à se développer longtemps. Au 16^{ème} siècle par exemple, F. Bacon écrivait encore "car nous voyons qu'il existe dans presque tous les corps naturels une force manifeste de percevoir et même une sorte de choix en vertu duquel ils s'unissent avec les substances amies et fuient les substances ennemies".

En 1895, Pierre Curie ouvre la voie d'une théorie moderne du magnétisme en distinguant le diamagnétisme du paramagnétisme et du ferromagnétisme. Il observe également le passage du ferromagnétisme au paramagnétisme quand la température augmente.

Si la boussole a véritablement révolutionné la navigation au Moyen-âge, il est difficile de surestimer l'importance des matériaux magnétiques dans la société actuelle. Que l'on songe simplement à la production d'énergie électrique qui serait totalement impossible, à l'échelle que nous connaissons, sans la présence de tôle ferromagnétique dans les alternateurs !

Le magnétisme est un domaine de la physique de la matière condensée qui ne cesse de nous surprendre par sa grande variété de phénomènes, souvent liés à l'émergence de nouveaux

types de matériaux. L'étude concrète du magnétisme a vu le jour après la découverte de l'électron en 1897. Depuis, le magnétisme a connu un essor considérable, qui a conduit à deux découvertes majeures, durant les deux derniers siècles [1, 2]. La première découverte concerne l'étroite liaison entre le magnétisme et l'électricité que nous retrouvons dans l'onde électromagnétique ou la lumière. La seconde découverte, repose sur l'événement de la théorie de relativité qui a permis de mieux comprendre les mécanismes du magnétisme décrits, comme un effet purement relativiste, en raison du mouvement relatif des électrons dans l'atome.

Le moteur électrique, qui utilise le champ magnétique créé par le courant électrique circulant dans une bobine [1, 2], est considéré comme l'une des applications les plus anciennes du magnétisme. De nos jours, les matériaux magnétiques sont devenus omniprésents dans notre environnement vu leur grand usage dans la technologie moderne. Ils composent de nombreux dispositifs électromécaniques et électroniques, notamment les génératrices, les transformateurs, les moteurs électriques, les postes de radio ou de télévision, les téléphones, les ordinateurs et les appareils audio ou vidéo. Les matériaux magnétiques sont également des constituants indispensables dans une large gamme d'équipements industriels et médicaux.

Au début, seuls les matériaux dans un état massif étaient considérés. Mais avec les nouveaux procédés de fabrication, de nouvelles formes de matériaux sont apparues en commençant par les couches minces, puis ultra-mince et en arrivant aux nanofils, nanotubes, nanorubans et nanoparticules à l'échelle nanométrique.

Une question centrale dans la physique de la matière condensée concerne l'origine du magnétisme dans les matériaux. L'étude du comportement des grandeurs physiques caractéristiques des systèmes étudiés en termes de température a fourni un moyen perspicace qui a permis de répondre à cette question. Pour le cas de l'aimantation, elle disparaît au delà d'une certaine température critique, marquant ainsi une transition magnétique de phase [3].

Le magnétisme existe en deux formes différentes. Le magnétisme intrinsèque qui concerne les propriétés magnétiques relatives à la structure électronique et d'autres principes fondamentaux dans les métaux ou les non-métaux. Ainsi que, le magnétisme extrinsèque qui est relatif aux propriétés des domaines magnétiques et des phénomènes connexes. Dans les matériaux, l'étude de leurs propriétés magnétiques s'avère extrêmement difficile. Cette difficulté est due en grande partie aux nombreux types de comportements magnétiques. En effet, pas moins de quatorze comportements magnétiques différents ont été identifiés dans les

solides, nous citons entre autres, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, le ferrimagnétisme, l'anti ferrimagnétisme et le verre de spin. Cette diversité des comportements magnétiques provient principalement de la multitude des diverses interactions spin-spin observées dans les matériaux [4].

Les propriétés magnétiques des matériaux ont connu une progression énorme au fil du temps avec la réduction des dimensions. En général, la dimensionnalité est l'une des caractéristiques les plus décisives pour un matériau, puisque la même substance présente des propriétés complètement différentes lors de la formation de sa structure dans diverses dimensions ; notamment 0, 1, 2, ou 3 [5]. Bien que les structures de dimensions quasi nulles, telles les points quantiques ou quasi unidimensionnelles comme les nanotubes et les nanofils ou bien tridimensionnelle ont été pour longtemps bien explorées, la recherche sur les cristaux bidimensionnels par contre a demeuré dans l'obscurité peu explorée, jusqu'à la réalisation expérimentale du graphène en 2004. Ce nouveau matériau bidimensionnel est obtenu par l'exfoliation d'une seule couche de graphite, un matériau déjà bien connu par la communauté scientifique, depuis les années 60.

Bien que le graphène soit un conducteur électrique de gap nul non magnétique, il a ouvert la voie à l'étude d'une grande variété de matériaux bidimensionnels [4]. Les matériaux à base de graphène s'avèrent également d'un très grand intérêt pour le magnétisme et la spintronique.

Les méthodes théoriques se révèlent être des outils de choix pour modéliser les matériaux à l'échelle atomique voire électronique, et accéder de manière directe à un ensemble de données fondamentales comme les propriétés magnétiques des matériaux [6]. Parmi ces méthodes théoriques, nous citons la théorie du champ effectif [7–9], qui est une méthode d'approximation qui utilise l'opérateur différentiel dans l'identité de Callen [10] pour calculer les diagrammes de phases des matériaux considérés.

Les calculs ab-initio constituent un outil essentiel dans la physique de la matière condensée moderne et la chimie quantique moléculaire. Ils permettent les calculs des propriétés des systèmes à électrons corrélés. Le mouvement corrélé des électrons joue un rôle crucial dans l'agrégation des atomes dans les molécules et les solides, les propriétés de transport électronique et de nombreux autres phénomènes physiques majeurs. Actuellement, le moyen le plus utilisé pour inclure les effets de corrélation électronique dans les calculs est la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [11, 12]. Cette méthode qui est rapide et souvent très précise, comporte un certain nombre de limites bien connues, telle la limite des connaissances

disponibles de la forme mathématique exacte de la fonctionnelle décrivant l'échange-corrélation. La précision de la forme approximative de la théorie est non-uniforme et non-universelle, et il existe des classes importantes de matériaux pour lesquels, elle donne qualitativement des réponses inadéquates.

Introduction

Le magnétisme est le domaine de la physique où on étudie les propriétés magnétiques, dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière. Dans ce domaine, l'étude est très analogue à l'électrostatique, mais contrairement à l'électrostatique, en magnétisme il n'existe pas de charges magnétiques, c'est-à-dire de monopole magnétique. Toute la matière est formée d'atomes, composés de noyaux autour desquels gravitent des électrons. Le comportement de ces atomes sous l'effet d'un champ magnétique appliqué est traduit par un mouvement supplémentaire des électrons. Ce dernier crée un moment magnétique induit, qui s'oppose au champ appliqué, s'ensuit alors une susceptibilité négative. Ce phénomène est appelé diamagnétisme. Toute la matière est donc diamagnétique. Cependant, le moment magnétique induit est très faible, et n'est mesuré que pour certaines substances comme les gaz rares monoatomiques, la plupart des gaz poly atomiques, les solides ioniques, les substances formées par liaison covalente. Mais dans les corps paramagnétiques, les atomes possèdent des moments magnétiques permanents, orientés aléatoirement et donnant une aimantation nulle, qui est le moment magnétique par unité de volume.

Dans ce cas, lorsqu'on applique un champ magnétique, les moments s'orienteront suivant ce champ et il en résultera une aimantation non nulle, et donc une susceptibilité positive. Ce phénomène se rencontre dans les atomes, les molécules et les défauts cristallins possédant un nombre impair d'électrons ; les atomes et les ions avec une couche interne incomplète...

Un troisième comportement magnétique très typique est appelé ferromagnétisme. Dans ce type de corps ferromagnétiques les moments magnétiques sont orientés parallèlement. Il existe alors une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. La plupart des corps ferromagnétiques sont des métaux tels que les métaux de transition (Co, Fe, Ni) et leurs alliages. Les éléments de transition sont les éléments de la classification périodique qui possèdent des orbitales d partiellement occupées par des électrons (figure 1.1). Le premier corps ferromagnétique connu est la magnétite (roche qui a la propriété d'attirer les métaux). La question qui se pose ici : pourquoi le Co, Ni, Fe,... et d'autres substances ferromagnétiques n'ont pas cette propriété d'attirer les métaux ? [H. T. Diep-03], [A .Layadi-04] et [C. Kittel-68].

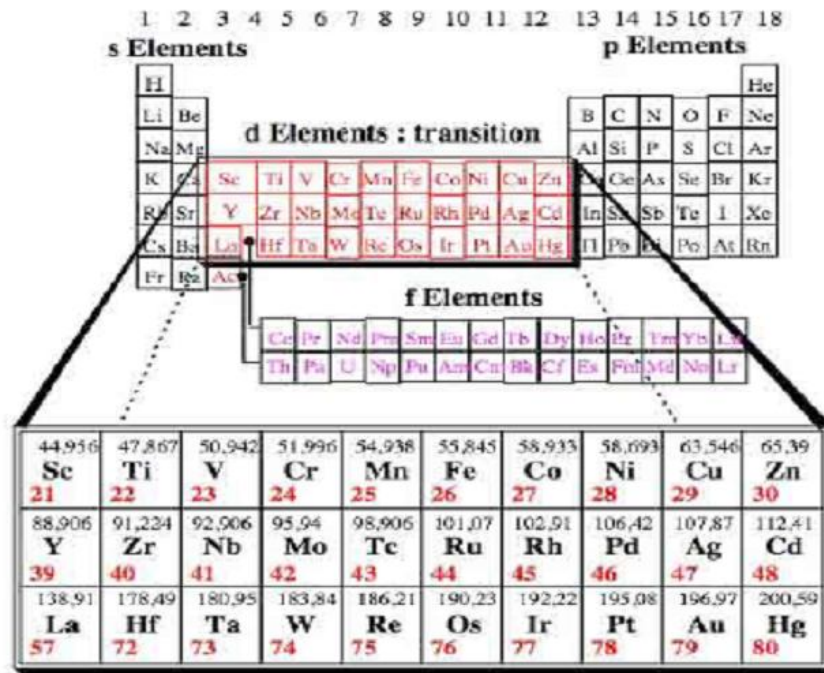


Figure I.1. Classification périodique des éléments, les orbitales d des éléments de transition sont à l'origine des propriétés magnétiques, électriques et optiques de ces éléments et de leurs composés¹.

¹ Doctorat " Intissar DJOUADA Etude de propriétés structurales et magnétiques des couches minces ferromagnétiques à base de métaux de transition" 26/11/2012

I.1. Propriétés magnétiques

I.1.1. Rappel de définitions, notations

I.1.1.1. Induction magnétique et champ magnétique dans le vide

Dans le vide existe une propriété que l'on appelle champ magnétique ou induction magnétique. On peut la mettre en évidence, en un point P quelconque, par l'une ou l'autre des expériences suivantes (**fig. I.2 et I.3**).

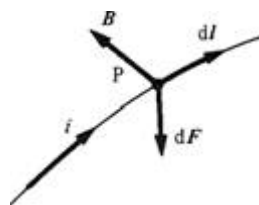


Fig. I.2 expérience no 1.

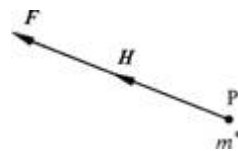


Fig. I.3 expérience no 2.

Dans l'expérience No 1, on fait passer par P un conducteur parcouru par un courant i . L'élément de longueur dI de ce conducteur autour de P subit une force dF donnée par la loi de

Laplace

$$dF = i dl \times B \quad (I.1)$$

La force dF est une mesure directe de l'induction magnétique B dont l'unité est le Tesla (T). Dans l'expérience **No 2**, on place en P une masse magnétique m , qui subit une force F donnée par la loi de Coulomb

$$F = m H \quad (I.2)$$

La force F est une mesure directe du champ magnétique H dont l'unité est l'ampère par mètre (A/m).

La question de savoir si les masses magnétiques existent dans la nature et si l'on pourrait de placer une en P n'a pas d'importance ici. Il suffit de considérer ces masses comme des objets dont le comportement dans un champ magnétique est identique à celui d'une masse ordinaire dans un champ de gravitation, ou mieux, à celui d'une charge dans un champ électrique. Le caractère fictif de l'expérience **No 2** n'en diminue nullement l'intérêt. Les effets observés en P peuvent provenir

- de la présence de courants électriques au voisinage de P ;
- de la présence de masses magnétiques au voisinage de P ;
- de ces deux causes réunies.

Les expériences **No 1** et **2** ne donnent aucun moyen de déterminer laquelle de ces causes est à l'origine de la force mesurée.

En conclusion, B et H traduisent, dans le vide, une même propriété. Celle-ci se révélant sous un jour différent en présence d'une masse magnétique ou d'un courant, il est naturel de poser une relation de proportionnalité entre B et H :

$$B = \mu_0 H \quad (I.3)$$

$$\text{et même } \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (I.4)$$

en vertu des équations (I.1) et (I.2), et du fait que les forces observées dans les deux expériences sont toujours perpendiculaires l'une par rapport à l'autre. Les unités choisies pour B (Wb/m^2) et F (A/m) déterminent la constante de proportionnalité μ_0

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$; On appelle μ_0 la perméabilité magnétique du vide.

I.1.1.2. Matériaux magnétiques. Définition

Soumises à une induction magnétique, certaines substances se mettent à produire elles-mêmes, dans le volume qu'elles occupent et à l'extérieur, une induction magnétique. On dit qu'elles s'aimantent ou se polarisent magnétiquement. Il s'agit-là d'une propriété générale de la matière. Toutefois, cette propriété ne se manifeste très visiblement que dans certains matériaux appelés *matériaux magnétiques* .

Le spin des électrons et, dans une faible mesure, leur mouvement orbital autour du noyau sont responsables de ce phénomène, dont l'essence même ne peut être étudiée que par la physique quantique. Toutefois, du point de vue de l'ingénieur, le comportement détaillé des électrons dans le processus d'aimantation est décrit plus utilement par le concept de moment magnétique atomique que par celui de fonction d'onde. On se bornera donc à énoncer certains résultats de la théorie quantique, et le plus souvent de manière qualitative. En effet, si quelques calculs quantiques élémentaires suffisent à donner une bonne image des semi-conducteurs, il n'en est malheureusement pas de même avec les matériaux magnétiques pour lesquels les développements, quand ils existent, sont toujours fort complexes.

I.1.1.3. Moment magnétique atomique. Instrument d'étude des matériaux magnétiques

Le moment magnétique d'un atome est une propriété de celui-ci que l'on peut représenter par deux modèles :

- le dipôle magnétique
- le courant ampérien



Fig. I.4. le dipôle magnétique



Fig. I.5. le courant ampérien

Le dipôle magnétique est constitué de deux masses magnétiques de signes opposés, séparées par une distance l . Le moment magnétique associé à ce modèle porte le nom de moment magnétique dipolaire m_d . Il est défini par

$$m_d = m l \quad (\text{Wb m}) \quad (\text{I.5})$$

Le courant ampérien est un petit courant circulaire censé exister à l'échelle atomique, qui pourrait représenter une résultante des mouvements des électrons autour du noyau. Le moment magnétique associé à ce modèle porte le nom de *moment magnétique ampérien* m_A . Il est défini par (I.6) dans laquelle A est le vecteur représentant la surface délimitée par le courant circulaire i .

$$m_A = i A \quad \text{A-m}^2 \quad (\text{I.6})$$

Il est essentiel de bien garder à l'esprit qu'il n'y a pas plus de courants ampériens que de dipôles magnétiques dans la matière. Ce ne sont là que des concepts utiles pour représenter les propriétés du spin qui nous intéressent.

Schématiquement, l'étude complète du magnétisme comprend les étapes (a) à (d) de la figure I.6. Une théorie quantique, n'existant aujourd'hui que sous forme fragmentaire, établit la notion de moment magnétique atomique. Ce moment, représenté par les modèles du courant ampérien ou du dipôle magnétique, sert ensuite de base aux développements de la science des matériaux.

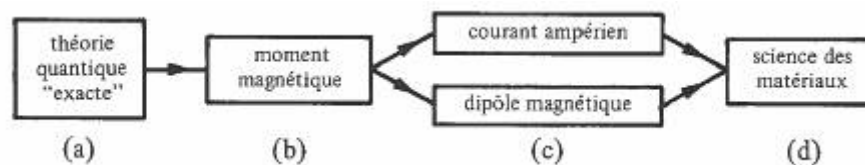


Fig. I.6 Etapes d'une étude complète du magnétisme.

I.1.1.4. Induction magnétique et champ magnétique dans la matière

Les expériences décrites aux figures I.1 et I.2 peuvent, théoriquement, être réalisées dans la matière. On supposera que la présence, entre les atomes, de la masse magnétique m , respectivement du courant i , ne modifie pas la polarisation magnétique de l'échantillon. Les forces agissant sur m , respectivement i , peuvent avoir plusieurs origines que l'on répartira en deux classes.

- Dans la première figure, seule, la polarisation magnétique de l'échantillon lui-même, résultant de la présence dans celui-ci de dipôles magnétiques ou de courants ampériens.
- Dans la seconde sont regroupés tous les autres facteurs susceptibles d'agir sur m et i tels que les courants circulant à l'extérieur ou même à l'intérieur de l'échantillon comme les courants de Foucault, les aimants se trouvant dans le voisinage, etc.

En utilisant des indices 1 et 2 pour marquer les contributions des facteurs relevant des classes correspondantes, on peut écrire par généralisation de (I.1) et (I.2)

$$d\mathbf{F} = i \, d\mathbf{l} \times (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_2) \quad (\text{I.7})$$

et

$$\mathbf{F} = m (\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2) \quad (\text{I.8})$$

L'équation (I.3) serait encore valable si l'on posait $\mathbf{B} = \mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_2$ et $\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2$. L'induction magnétique et le champ magnétique auraient alors des rôles totalement comparables, dans le vide aussi bien que dans la matière. Or,

- l'induction magnétique \mathbf{B} , *par définition*, est une mesure des facteurs relevant des classes 1 et 2
- le champ magnétique \mathbf{H} , *par définition*, est une mesure des facteurs relevant de la classe 2 uniquement.

Il en résulte que (I.1) est valable partout, tandis que les équations (I.2) et (I.3) sont valables dans le vide seulement.

I.1.1.5. Vecteur aimantation

L'induction magnétique dans la matière peut être exprimée par l'équation

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (\text{I.9})$$

Cette équation définit le *vecteur aimantation* \mathbf{M} , mesure de la densité volumique de moment magnétique ampérien.

L'unité de \mathbf{M} est l'ampère par mètre.

I.1.1.6. Vecteur polarisation magnétique

L'induction magnétique dans la matière peut aussi être exprimée par l'équation

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{I}) \quad (\text{I.10})$$

Cette équation définit le *vecteur polarisation magnétique* \mathbf{I} , mesure de la densité volumique de moment magnétique dipolaire. L'unité de \mathbf{I} est le Tesla. \mathbf{I} et \mathbf{M} rendent compte du même phénomène ; par la suite on utilisera principalement \mathbf{I} , comme il est d'usage dans l'étude du ferromagnétisme.

I.1.1.7. Susceptibilité magnétique

On appelle *susceptibilité magnétique absolue* X , le rapport ;

$$X = \mathbf{I} / \mathbf{H} \quad \text{H/m} \quad (\text{I.11})$$

La *susceptibilité magnétique relative* X_r est définie par

$$X_r = \mathbf{M} / \mathbf{H} \quad (\text{I.12})$$

On suppose dans (I.11) et (I.12) que \mathbf{I} , \mathbf{M} et \mathbf{H} sont colinéaires. C'est à cette condition, vérifiée dans les matériaux isotropes (à l'échelle macroscopique au moins), que la susceptibilité est un scalaire. Dans les matériaux anisotropes, la susceptibilité est un tenseur.

I.1.1.8. Perméabilité magnétique

On appelle *perméabilité magnétique absolue* μ la grandeur

$$\mu = \mu_0 + X = \mu_0 (1 + X_r) \quad \text{H/m} \quad (\text{I.13})$$

La perméabilité magnétique relative

$$\mu_r = \mu / \mu_0; \quad (\text{I.14})$$

I.1.1.9. Magnéton de Bohr

La théorie précédente montre qu'un moment magnétique est toujours un multiple entier d'un moment magnétique unitaire appelé *magnéton de Bohr* m_B . Dans le modèle ampérien,

$$m_B = 9,273 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 \quad (\text{I.15})$$

Dans le modèle dipolaire ;

$$m_B = 1,165 \cdot 10^{-29} \text{ Wbm} \quad (\text{I.16})$$

I.2. Classification des types de magnétisme

I.2.1. Description macroscopique du magnétisme dans la matière

Faraday a montré que toute substance est aimantable mais le plus souvent l'effet n'est appréciable que dans un champ magnétique intense ; en plaçant dans un champ magnétique non uniforme des barreaux de substances différentes :

- certains sont attirés vers les régions de champ intense en s'orientant parallèlement aux lignes de champ comme le ferait un barreau de fer doux. Les substances qui sont comparables au fer sont dites ferromagnétiques ;
- d'autres sont repoussées vers les régions où le champ magnétique est faible et s'orientent perpendiculairement aux lignes de champ ; de telles substances sont dites diamagnétiques.

Les substances qui subissent des actions de même nature que le fer mais beaucoup moins intenses sont dites paramagnétiques .

Un solénoïde (enroulement cylindrique) parcouru par un courant d'intensité I crée un champ magnétique noté \vec{B}_0 . Si, à l'intérieur de ce solénoïde on place un matériau, on constate une modification du module du vecteur champ magnétique que l'on notera maintenant \vec{B} .

Remarque : dans certains ouvrages anciens ou certains livres techniques \vec{B} est appelé *vecteur induction magnétique*

Les matériaux sans ordre magnétique à l'état naturel

I.2.2. Diamagnétisme

Le **diamagnétisme** est un comportement des matériaux qui les conduit, lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique, à générer un autre champ magnétique opposé, créé par une très faible aimantation. Lorsque le champ n'est plus appliqué, l'aimantation disparaît. Le diamagnétisme est un phénomène qui apparaît dans toute la matière atomique, mais il est masqué par les effets du paramagnétisme ou du ferromagnétisme lorsque ceux-ci coexistent avec lui dans le matériau.

I.2.2.1. Description classique du diamagnétisme

Quand on applique un champ magnétique, le flux magnétique passant à travers la surface décrite par la trajectoire fermée de l'électron est modifié. L'électron réagit selon le phénomène classique d'induction, ce qui induit un moment magnétique opposé et proportionnel au champ appliqué. C'est l'origine du diamagnétisme qui est un phénomène présent dans tous les matériaux mais qui peut être masqué par les autres phénomènes (en particulier paramagnétiques) dont l'effet est plus important.

I.2.2.2. Limite de la description classique

Cette description a ses limites. En effet, on a dû supposer que le rayon de l'orbite de l'électron était constant ; autrement le calcul donnerait une réponse magnétique nulle.

Ainsi, il n'est pas possible d'ignorer l'aspect quantique de ce phénomène : en 1919, dans sa thèse de doctorat, J. H. van Leeuwen prouva qu'il était impossible d'expliquer le magnétisme uniquement à l'aide de l'électrodynamique de Maxwell et de la mécanique statistique classique. C'est l'essence du théorème de Bohr-van Leeuwen.

I.2.2.3. Description quantique du diamagnétisme

- **Dans les isolants** : si la vision classique du diamagnétisme avec la loi de Lenz est erronée, l'approche quantique à partir de l'écriture de l'hamiltonien en présence d'un champ magnétique justifie cette interprétation de la modification des orbites électroniques.
- **Dans les métaux** : en plus du diamagnétisme atomique précédent des électrons de cœur, on peut observer une autre contribution des électrons de conduction. Celle-ci est due à la présence de niveaux de Landau discrets (à la place de la structure de bandes continue) dès que le champ appliqué est non nul. C'est le diamagnétisme de Landau.

Remarque. on emploie le terme de *diamagnétisme parfait* pour désigner le comportement des supraconducteurs qui créent en leur sein des courants induits surfaciques qui s'opposent à toute variation de champ magnétique et maintiennent un champ magnétique interne nul pour les supraconducteurs de type I. Cette propriété est utilisée pour produire la lévitation magnétique avec des supraconducteurs (de type II).

I.2.3. Paramagnétisme

Le **paramagnétisme** désigne en magnétisme le comportement d'un milieu matériel qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation dirigée dans le même sens que ce champ d'excitation. Un matériau paramagnétique possède donc une susceptibilité magnétique de valeur positive (contrairement aux matériaux diamagnétiques), en général assez faible. Cette aimantation disparaît lorsque le champ d'excitation est coupé, il n'y a donc pas de phénomène d'hystérésis comme pour le ferromagnétisme.

Le paramagnétisme ne désigne pas une propriété intrinsèque d'un matériau mais un comportement en réponse à un champ magnétique, comportement qui peut changer selon les conditions considérées. Ainsi, un matériau ferromagnétique devient paramagnétique quand sa température dépasse sa température de Curie. À l'échelle microscopique, on peut décrire un matériau paramagnétique comme un ensemble de dipôles magnétiques indépendants. La réponse du système à un champ magnétique appliqué est alors déterminée par le rapport de forces entre l'énergie magnétique d'une part qui tend à ordonner les dipôles en les alignant selon le champ appliqué, et l'énergie d'agitation thermique d'autre part qui favorise le désordre. Le traitement de ce problème par la physique statistique permet de démontrer la loi de Curie qui affirme que la susceptibilité magnétique d'un matériau paramagnétique est inversement proportionnelle à la température.

I.2.3.1. Description classique du paramagnétisme

Lorsque les atomes possèdent leur propre moment magnétique permanent, le diamagnétisme (toujours présent) est masqué par le paramagnétisme. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, ces atomes, petits aimants permanents, s'orientent selon le champ appliqué et l'amplifient. Ce phénomène est limité par l'agitation thermique et dépend fortement de la température : (loi de Curie : $M = C \cdot \frac{B}{T}$)

I.2.3.2. Limite de la description classique

On a supposé que les moments magnétiques avaient une norme constante μ alors que la mécanique classique autorise tous les moments, car encore une fois on aurait trouvé une réponse magnétique inexistante. Le raisonnement précédent est donc semi-classique, et doit être complété par un raisonnement quantique.

I.2.3.3. Description quantique du paramagnétisme

- **Dans les isolants** : Il faut modifier l'approche classique en se rappelant que les valeurs possibles de la projection du moment cinétique sont discrètes. Au lieu de calculer une intégrale donnant le paramagnétisme de Langevin, on doit calculer une somme discrète donnant le paramagnétisme de Brillouin. Ces deux approches tendent vers le même résultat dans la limite classique où le moment cinétique j tend vers $+\infty$.
- **Dans les métaux** : il existe une contribution supplémentaire due aux électrons de conduction, mais nettement plus faible que le paramagnétisme des isolants car elle ne concerne que les électrons près du niveau de Fermi. L'application d'un champ magnétique va énergétiquement favoriser les électrons de spin parallèle (énergie Zeeman), et le système aura alors plus d'électrons de conduction de spin parallèle qu'antiparallèle. Ainsi, on observe une réponse paramagnétique, c'est le paramagnétisme de Pauli. Pour des électrons presque libres, on montre que la réponse paramagnétique de Pauli est en valeur absolue trois fois plus grande que la contribution de Landau. Donc le diamagnétisme est caché par l'effet paramagnétique.

I.2.4. Aimants naturels et permanents : Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques sont des corps qui ont la capacité de s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique extérieur et de garder cette aimantation. Ils se distinguent des paramagnétiques qui ne conservent pas leur aimantation à champ nul. Il en existe deux sous catégories, à savoir les ferromagnétiques durs (qui sont utilisés pour fabriquer des aimants permanents) et les ferromagnétiques doux. Ces matériaux sont communément utilisés dans le monde de l'industrie, ainsi que dans la vie quotidienne. L'usage le plus commun est le "*magnet*" qui est un aimant permanent (un ferromagnétique dur) que l'on collectionne sur son réfrigérateur. L'aimantation rémanente est due à un ordre à l'échelle microscopique (défini par l'interaction d'échange d'Heisenberg) et par un ordre à l'échelle du matériau (paroi de Bloch, domaine de Weiss).

En effet, lorsqu'un matériau est ferromagnétique ou ferrimagnétique, il est divisé en domaines, appelés *domaines de Weiss*, à l'intérieur desquels l'orientation magnétique est identique. Chaque domaine se comporte alors comme un aimant. Ces domaines sont séparés par des parois dites *parois de Bloch*.

- Ces domaines n'existent pas lorsque les dimensions du matériau sont très faibles (quelques nm). Ces matériaux sont dits nanocristallins.
- Le déplacement de ces parois est responsable des phénomènes d'hystérésis.

Les anisotropies magnétiques expliquent les axes de facile d'aimantation.

I.2.4.1. Corps ferromagnétiques

Pour l'usage industriel, le fer, le cobalt et le nickel sont les matériaux ferromagnétiques les plus utilisés. De plus, certaines terres rares (les Lanthanides dans la classification périodique) sont également ferromagnétiques à basse température et utilisées dans l'industrie.

En ce qui concerne les alliages, la situation est très complexe : certains alliages de fer et de nickel ne sont pas ferromagnétiques (ex: acier inoxydable austénitique), alors que l'alliage d'Heusler, constitué uniquement de métaux non ferromagnétiques (61 % Cu, 24 % Mn, 15 % Al), est ferromagnétique.

Enfin, il faut ajouter les ferrites, dont la composition est de la forme $(MO ; Fe_2O_3)$ où M est un métal divalent et dont le représentant le plus ancien est la magnétite Fe_3O_4 ($FeO ; Fe_2O_3$).

I.3. Courbe de première aimantation

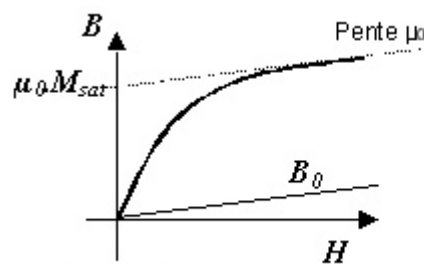
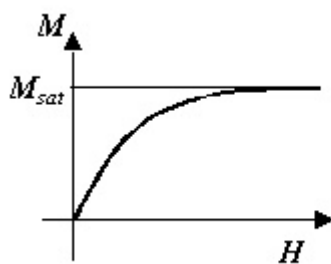


Fig. I.7 Courbe de l'aimantation

Fig. I.8 Courbe du champ magnétique dans le matériau

Partons d'une aimantation nulle à champ nul. En augmentant faiblement le champ extérieur, des moments magnétiques dans certains domaines vont se retourner. Si un domaine est déjà aligné dans le sens du champ appliqué, les domaines voisins vont petit-à-petit s'aligner. Cela revient à dire que l'on a déplacé la paroi de Bloch. Ce mécanisme est réversible pour de faible champ. Il devient irréversible pour des champs extérieurs moyens. Enfin, pour de fortes

excitations magnétiques, se produit une rotation des aimantations des domaines dans la direction du champ extérieur. Macroscopiquement, M_s est atteinte.

I.4. Cycles d'hystérésis

Lorsqu'on a magnétisé un échantillon de matériau jusqu'à la saturation et que l'on fait décroître l'excitation H , on constate que B décroît également, mais en suivant une courbe différente qui se situe au-dessus de la courbe de première aimantation. Ceci est le fait d'un *retard* à la désaimantation. On dit qu'il y a hystérésis.

Lorsque H est ramené à 0, il subsiste un champ magnétique B_r appelé *champ rémanent* (du latin *remanere*, rester). Pour annuler ce champ rémanent, il est nécessaire d'inverser le courant dans le solénoïde, c'est-à-dire d'imposer à H une valeur négative. Le champ magnétique s'annule alors pour une valeur de l'excitation H_c appelée *champ coercitif*.

I.4.1. Conséquences de l'hystérésis pour des matériaux ferromagnétiques

L'aimantation de la matière absorbe de l'énergie qui n'est que partiellement restituée au cours de la désaimantation. Cette énergie est dissipée sous forme calorifique : le matériau s'échauffe. On démontre que les pertes par hystérésis sont proportionnelles à l'aire du cycle d'hystérésis.

Dans le cas où une substance ferromagnétique doit décrire un grand nombre de cycles d'hystérésis (machines tournantes, transformateurs...), il faut choisir des matériaux tels que l'aire du cycle soit aussi petite que possible. Ces matériaux sont dits magnétiquement « doux. »

À l'opposé, c'est grâce à une hystérésis importante que l'on peut réaliser des aimants permanents. On utilise pour leur fabrication des matériaux magnétiquement durs : certains aciers à l'aluminium, au nickel ou au cobalt conviennent parfaitement. On réalise aussi des aimants avec de la poudre de fer agglomérée dans un isolant.

I.4.1.1. Matériaux magnétiques doux

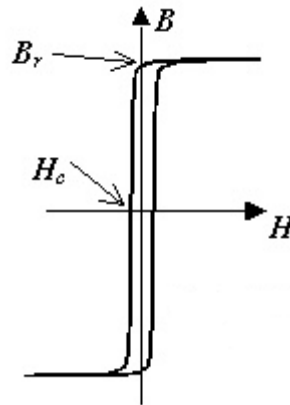


Fig. I.9 Matériaux doux

Les matériaux ferromagnétiques doux forment un sous-groupe des matériaux ferromagnétiques, ce qui signifie qu'ils sont capables de s'aimanter lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique extérieur. La particularité des matériaux ferromagnétiques doux est que l'action de créer ou d'annuler l'aimantation dans le matériau nécessite moins d'énergie que pour les matériaux ferromagnétiques durs. Les ferromagnétiques doux sont utilisés dans les transformateurs, les électro-aimants ou dans toute application dans laquelle le matériau travaille à haute fréquence. Ils possèdent un champ coercitif très faible avec une très forte susceptibilité. C'est cette forte susceptibilité qui permet d'obtenir une forte induction à partir d'un faible champ extérieur et ainsi être utile dans les électro-aimants ou à la canalisation des lignes de champs. Un faible champ coercitif et une forte susceptibilité entraînent l'étroitesse du cycle d'hystérésis. L'aire de ce cycle représente l'énergie dissipée sous forme de chaleur lors d'un parcours complet du cycle, appelée "pertes magnétiques". Les matériaux magnétiques doux sont utilisés pour réaliser des électroaimants (leur aimantation doit pouvoir facilement être annulée) ou des circuits magnétiques fonctionnant en régime alternatif (machines électriques, transformateurs).

I.4.1.2. Matériaux magnétiques durs

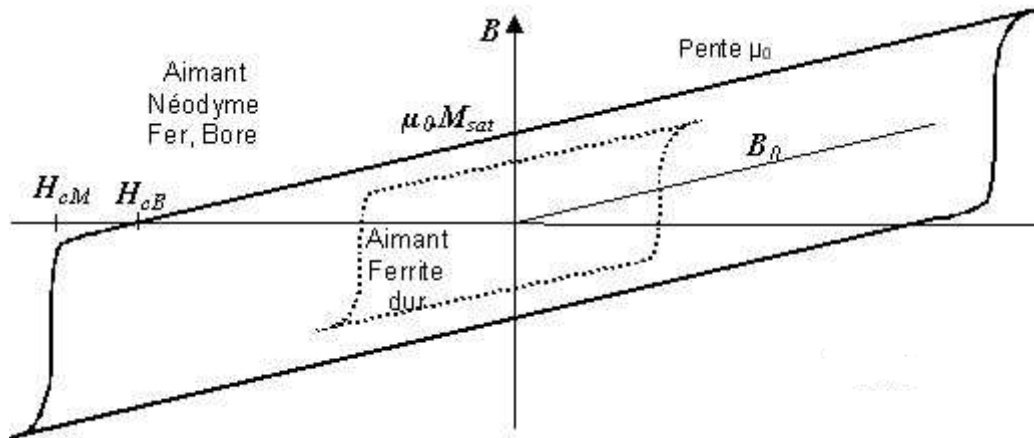


Fig. I.10 Matériaux durs

Les matériaux ferromagnétiques durs forment un sous groupe des matériaux ferromagnétiques. Ils possèdent une aimantation naturelle présente en absence de champ magnétique extérieur, ainsi qu'un champ coercitif et une rémanence élevés. Comme pour les autres matériaux ferromagnétiques, les ferromagnétiques durs ont la particularité de s'aimanter fortement en présence d'un champ magnétique extérieur. On distingue les ferromagnétiques durs des ferromagnétiques doux par leurs propriétés magnétiques, telles que la forme de leur cycle d'hystérésis. Le cycle d'hystérésis des ferromagnétiques doux est fin et allongé vers le haut, alors que celui des ferromagnétiques durs est aplati et allongé sur l'axe des abscisses. Les matériaux ferromagnétiques durs sont à la base des aimants permanents, et notamment des aimants à forte puissance. Contrairement aux précédents, les cycles sont extrêmement larges : plusieurs centaines de $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$. Il est impossible de les dessiner dans un même repère que les précédents. Certains de ces matériaux à base de terres rares (alliages samarium-cobalt ou néodyme-fer-bore) ne se désaimantent pas, même lorsqu'on annule le champ magnétique interne (l'excitation vaut alors H_{cB}). Pour annuler (en fait inverser) l'aimantation, il est nécessaire de fournir une excitation magnétique que l'on appelle H_{cM} : excitation de désaimantation irréversible.

L'application de ces matériaux est la réalisation d'aimants permanents de très forte puissance. Les Ferro fluides sont des suspensions de particules aimantées de taille nanométrique dans un

liquide. Ces liquides réagissent à un champ magnétique extérieur (par exemple, leur surface se hérissé de pointes).

I.4.2. Origine microscopique du ferromagnétisme

Pour obtenir un matériau avec un champ coercitif important, il faut limiter la nucléation et/ou la propagation des parois, qui sont à l'origine du renversement de l'aimantation. Plus l'aimantation se renverse facilement, plus le champ coercitif du matériau est faible, et plus il y a de domaines magnétiques. Les défauts structuraux vont agir comme sites de nucléation. Afin d'éviter ce phénomène, le matériau peut être divisé en plusieurs parties isolées magnétiquement. De ce fait, le renversement de l'aimantation provoqué par un défaut restera localisé, et ne provoquera pas un effet de cascade de renversement dans le matériau. La technique la plus utilisée pour obtenir une telle microstructure est la métallurgie des poudres.

I.5. Domaines de Weiss

Lorsqu'un matériau est ferromagnétique ou ferrimagnétique, il est divisé en domaines, appelés *domaines de Weiss*, à l'intérieur duquel l'orientation magnétique est identique. Ce domaine se comporte alors comme un aimant. Ces domaines sont séparés par des parois dites *parois de Bloch*.

- Ces domaines n'existent pas lorsque les dimensions du matériau sont très faibles (quelques nm). Ces matériaux sont dits nanocristallins.
- Le déplacement de ces parois est responsable des phénomènes d'hystérésis.

I.6. Classification des effets magnétiques

Ci-dessous un récapitulatif des principales familles de matériaux magnétiques évoquées dans cet article, classées selon leur susceptibilité magnétique :

Type de magnétisme	Valeur de	Signe de	Moment magnétique des atomes ⁸	Exemples
Diamagnétisme	Extrêmement faible, de l'ordre de 10^{-5}	Négatif	Aucun	Argent, or, cuivre, mercure, plomb, presque tous les composés organiques
Paramagnétisme	Très faible, de l'ordre de 10^{-3}	Positif	Orientés au hasard	Platine, manganèse, aluminium et certains composés d'éléments ferromagnétiques par exemple l'alliage 68 % fer 32 % de nickel
Ferromagnétisme	Très grande, il peut atteindre 10^5	Positif	Alignés	Fer, cobalt, nickel et un grand nombre de leurs alliages, en particulier les aciers, et certain de leurs composés, ainsi que certaines combinaisons d'éléments non ferromagnétiques
Antiferromagnétisme	Très grande	Positif	Alignés parallèles et antiparallèles	Chrome, oxyde de manganèse, hématite
Ferrimagnétisme	Très grande, il peut atteindre 10^5	Positif	Alignés et antiparallèles	Ferrite de baryum

Tab. I.1 Les principales familles de matériaux magnétiques

En électrotechnique seuls les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques sont importants car ce sont les seuls à produire des augmentations du champ magnétique qui sont significatives (voir la partie sur les applications ci-dessous).

I.7. Applications

On dénombre de nombreuses applications du magnétisme dans la vie de tous les jours et dans le monde de l'industrie, deux d'entre elles sont présentées dans cette partie.

I.7.1. Stockage de l'information

L'intérêt d'utiliser le magnétisme comme support de l'information s'est posé lorsque l'on cherchait à minimiser l'énergie nécessaire au stockage. En effet, le principe repose sur les propriétés ferromagnétiques qui permettent de garder en mémoire l'orientation d'un champ externe appliqué. Ce sont sur des petits objets magnétiques que sont inscrites les données sauvegardées sur un disque dur par exemple. Ce type de stockage d'information ne nécessite pas un courant électrique et permet donc de conserver l'information dans les disques durs sans nécessiter de batterie ou de pile.

La technologie actuellement permet de stocker de plus en plus de données sur un espace réduit grâce à la miniaturisation de ces objets et à la précision de plus en plus élevée des moyens de lecture de ces informations.

I.7.2. Capteur de courant à effet Hall

Comme nous l'avons vu précédemment, lorsqu'un courant passe dans un conducteur, cela provoque la création d'un champ magnétique autour de ce conducteur. Cette propriété est utilisée pour mesurer des courants, avec les capteurs à effet Hall. Le principe de l'Effet Hall est simple, le courant que l'on veut mesurer va générer un champ magnétique autour du fil, et c'est ce champ magnétique que l'on va pouvoir quantifier avec le capteur, et remonter ensuite à la valeur du courant qui parcourt le fil. Pour des composants électroniques, les capteurs à effet Hall sont relativement peu coûteux. On peut les retrouver dans les Smartphones ou les ordinateurs portables. Ce sont eux qui permettent de mettre en veille votre appareil quand l'écran d'un ordinateur portable est replié.

Bibliographie

- [1] E. M. Purcell et D. J. Morin, *Electricity and Magnetism*, Cambridge University Press, 2013.
- [2] S. M. Walker, *Magnetism*, Lerner Publications, 2005.
- [3] D. Givord, *Introduction to magnetism and magnetic materials*, Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [4] H. Brune, H. Ernst, A Grunwald, W Grunwald, W. Hofmann et H. Krug, *Nanotechnology :assessment and perspectives*, Springer Science Business Media, 2006.
- [5] A. S. Edelstein et R. C. Cammaratra, *Nanomaterials : synthesis, properties and applications*,CRC Press, 1998.
- [6] C. Ataca, H. Sahin et S. Ciraci, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 8983.
- [7] R. Honmura et T. Kaneyoshi, *J. Phys. C* 12 (1979) 3979.
- [8] T. Kaneyoshi, I. P. Fittilpaldi, R. Honmura et T. Manbe, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 481.
- [9] T. Kaneyoshi, *Z. Phys.* 60 (1985) 35.
- [10] H. B. Callen, *Phys. Lett.* 4 (1963) 161.
- [11] D. P. Landau et K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, 2009.
- [12] M. E. J. Newman et G. T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statical Physics*, Oxford University press, 2002.

Chapitre II

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.1.Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour décrire un matériau, Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques,...). Et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.2.Équation de Schrödinger

Un corps cristallin est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction. En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donné par :

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{II. 1}$$

Où E : est l'énergie totale du système et $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$ est la fonction d'onde et H est l'Hamiltonien de ce système.

Pour un système ayant N noyaux et n électrons.

L'hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad \text{II. 2}$$

Où m : est la masse de l'électron.

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

M_k : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l .

Z_k, Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l .

D'une façon condensée. H s'écrit.

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + T_N + V_{NN} \quad \text{II.3}$$

Où T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

T_N : est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} : est l'énergie d'interaction électron-électron.

V_{eN} : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

V_{NN} : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Par la suite. Les unités utilisées seront les unités atomiques, et l'unité de longueur est le Bohr :

$$a_0 = 0.5292\text{Å} . m_e = 1, e = 1, \hbar = 1 \text{ et } 4\pi\epsilon_0 = 1$$

L'équation de Schrödinger (II.1) contient $3(Z+1) N$ variables, N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} Atomes, en posant $Z=14$, le nombre des variables sera égale $2.10^{24} \approx 10^{24}$ [1]. Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

II.3. L'approximation de Born- Oppenheimer

L'approche de Born- Oppenheimer [2] est fondée sur le fait que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celles des noyaux déplacent plus rapidement que ces dernières. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux, leur

comportement n'est pas pratiquement modifié par le faible déplacement. Donc, nous pouvons éliminer le terme T_N , et nous considérons que V_{NN} est constante. Ce qui permet de mettre :

$$H \cong T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad \text{II. 4}$$

Alors

$$H \cong -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{II. 5}$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (II.5) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

II.4. L'approximation de Hartree - Fock

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacun décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad \text{II. 6}$$

Avec

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + \mu_i(\vec{r}_i) \quad \text{II. 7}$$

Tel que

$$U_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad \text{II. 8}$$

Le potentielle que subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux k.

$$\mu_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{II. 9}$$

C'est potentiel de Hartree

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad \text{II. 10}$$

V_H : Le potentiel de Hartree.

V_N : Le potentiel d'interaction électron-tout autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})\psi_i = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad \text{II. 11}$$

La fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \dots \dots \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad \text{II. 12}$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots \dots \dots + E_N \quad \text{II. 13}$$

L'équation (II-12) est bien une solution de l'équation (II-11) mais ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de «**Hartree-Fock**» [3,4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger, et la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de **Hartree** est l'échange et la corrélation. L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_N) \quad \text{II. 14}$$

ψ doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \dots \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots \dots \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots \dots \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad \text{II. 15}$$

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de **Thomas** [5] et de **Fermi** [6]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe

depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de **Hohenberg** et **Kohn** [7].

II.5.1.L'approche de Thomas-Fermi

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb, $V_e(\vec{r})$ créée par l'ensemble des noyaux fixes.

L'énergie totale du système se constitue de :

1. L'énergie cinétique des électrons.
2. Leur interaction coulombienne.
3. Leur interaction avec noyaux.
4. L'énergie d'échange et corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie à fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.

On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnée comme suit :

$$E = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}}}{10} \quad \text{II. 16}$$

II.5.2.Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de **Hohenberg** et **Kohn** [7] (1964).

Les deux théorèmes sont comme suit :

Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En

conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 , comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II. 17}$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad \text{II. 18}$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur. On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \quad \text{I. 19}$$

$G[\rho]$ Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelle que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 02 :

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

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad \text{II. 20}$$

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

II.5.3. Les équations de Kohn- Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques ψ_0 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 [8] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{II. 21}$$

$\psi_i(\vec{r})$: la fonction d'onde de l'électron i.

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

$V_H(\vec{r})$: Le terme de HARTREE donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{II. 22}$$

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 :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \text{II. 23}$$

Donc les équations de KOHN– SHAM peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{II. 24}$$

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

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + v_{xc}(\vec{r}) \quad \text{II. 25}$$

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

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad \text{II. 26}$$

Avec

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: Les fonctions de base. C_{ij} : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées 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 :

$$(H - \phi \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad \text{II.27}$$

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 $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ et pour cela, on est obligé de passer par d'autres approximations.

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

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

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II.28}$$

Où: $\varepsilon_{xc}[\rho]$: est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène.

II .5.5. Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

Khon et **Sham** ont utilisé LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à LSDA, pour tenir en compte l'énergie d'échange et corrélation. Il faut distinguer les deux électrons de même énergie, donc l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle pour les deux densités de spin: haut et bas à savoir ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} qui désignent respectivement les densités d'électrons associés aux états de spin up(\uparrow) et down(\downarrow). L'équation (II.29) se met sous cette forme [9]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad \text{(II.29)}$$

Avec : $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$

Où $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

En général, les approximations LDA et LSDA donnent des bons résultats pour décrire les propriétés structurales, c.à.d qu'elle permet de déterminer les variations d'énergie

avec la structure cristalline bien qu'elle surestime l'énergie de cohésion, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité de solides, mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes.

II.5.6. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans l'approximation du gradient généralisé, l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est une fonction de la densité électronique et de son gradient :

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

$\nabla\rho(\vec{r})$: exprimé le gradient de la densité électronique. Les travaux de **Perdew** et ses collaborateurs [10] qui sont appliqués sur plusieurs systèmes ont montré des résultats prometteurs. Par exemple pour le Fer la LDA a montré que le fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique. Expérimentalement, ils ont observé que le bcc-Fe possède l'état fondamental la plus basse et qui a été confirmé par les calculs ab-initio avec l'utilisation du GGA. Ces travaux montrent que l'approximation GGA fait des améliorations importantes sur les résultats obtenus par rapport à ceux de la LDA.

II.5.7. L'auto-cohérence dans les calculs

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiennent d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **FIG.II.1**. On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion on obtient les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, on calcule la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad \text{II. 31}$$

i : représente la i^{eme} itération.

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

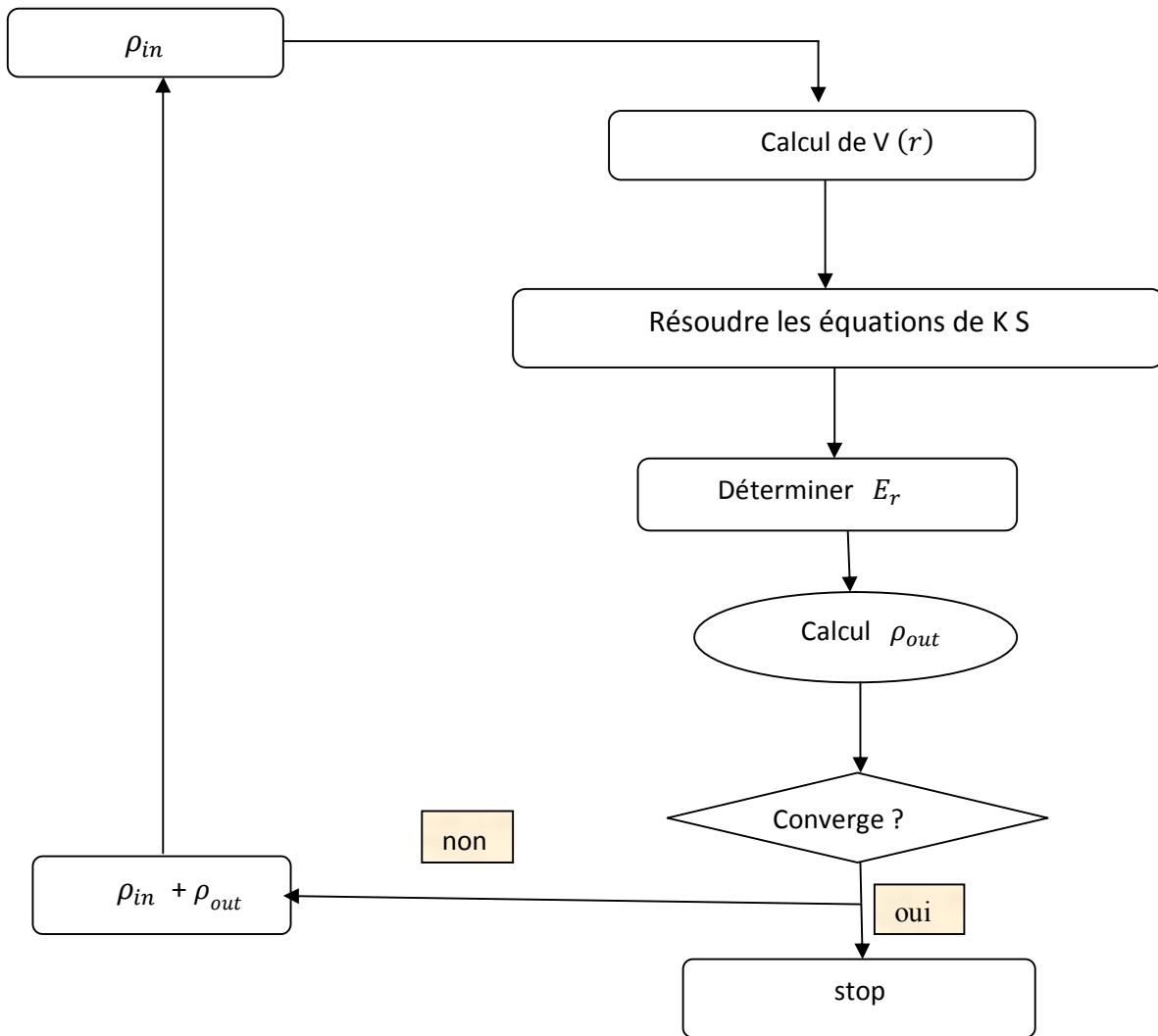


Figure II.1 : Schéma de l'auto-cohérence dans les calculs de la DFT

II.6.les composés a forte corrélations

II.6.1. Quelques problèmes rencontrés avec les approximations L(S) DA et GGA

Bien que les approximations L(S)DA et GGA aient largement montré leur efficacité (liaisons moléculaires , magnétisme dans les métaux , cohésion , propriétés électroniques de surface de métaux et de semi-conducteurs, ...) elles ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants [Perdew 81]. Elles échouent par exemple à déterminer et reproduire l'état fondamental isolant et antiferromagnétique de certains matériaux.

Les largeurs de bandes interdites, ainsi que les valeurs de moments magnétiques calculées sont généralement trop faibles pour les isolants de Mott tels que les oxydes de métaux de transition 3d ou les composés à base de terres rares . Tous ces problèmes de l'approximation LSDA sont essentiellement associés à une cause particulière : l'interaction d'un électron avec lui même (ou auto-interaction) introduite dans le terme de Hartree et qui n'est pas complètement annulée par l'énergie d'échange . Cette auto-interaction est inhérente à la construction en champ moyen de l'approximation LSDA. Enfin , l'énergie totale E doit être continue par rapport au nombre d'électrons N , mais sa dérivée $\partial E/\partial N$ devrait comporter des discontinuités. Il en va de même pour le potentiel à un électron $V(r)=\delta E/\delta n(r)$ qui devrait présenter des discontinuités pour des valeurs entières de N . Il se trouve cependant que dans l'approximation LSDA, l'énergie totale ainsi que toutes ses dérivées par rapport à N sont continues. Cette continuité en fonction du nombre N d'électrons dans le système est également valable pour le potentiel : les états occupés et inoccupés sont donc solutions du même potentiel à N électrons au lieu d' être solution respectivement de potentiels à $N-1$ et $N+1$ électrons. Dans l'approximation LSDA , l'énergie totale du système peut être de plus minimisée pour un nombre non entier d'électrons , ce qui pose un problème lorsque l'on s'intéresse a un système où les électrons sont localisés sur les atomes , tout en gardant la possibilité de « sauter » d'un atome à l'autre. Dans de tels systèmes , les fortes corrélations électroniques devraient conduire à la présence d'un nombre entier d'électrons d sur chaque atome . Une autre particularité de l'approximation LSDA est que seule l'énergie totale a un réel sens physique : les valeurs propres des équations de Kohn et Sham à un électron sont en effet parfois en désaccord avec l'expérience . Une conséquence de ce problème est, par exemple, une mauvaise estimation du gap de certains isolants.

II.6.2.LA METHODE LDA + U

II.6.2.1. Introduction

Il est impossible de résoudre le problème de plusieurs électrons sans faire plusieurs approximations, la méthode du premier principe la plus réussie est la théorie de la fonctionnelle de la densité. La LDA a prouvé son efficacité pour les systèmes peu corrélés. Néanmoins les matériaux fortement corrélés sont des exemples où la LDA est incapable de décrire l'état fondamental. Par exemple, pour les oxydes de métaux de transition dans la phase antiferromagnétique, le calcul conduit à des comportements métalliques dans le cas de FeO et le CoO alors que ce sont des isolants à grandes bandes interdites. Comme LSDA est fondée sur la théorie du gaz homogène à électrons, il semble logique d'attribuer le désaccord à la corrélation électronique, mal présentée en LSDA. Cette anomalie apparaît souvent pour les systèmes comportant des électrons d ou f en couches ouvertes. Pour réduire le désaccord survenant lors de l'application pratique de la théorie Kohn – Sham, de nombreuses améliorations ont été proposées.

II.6.2.2. Correction LSDA+U

Il est bien reconnu aujourd'hui que la LDA et la LSDA présentent des limitations dans la description des systèmes fortement corrélés [11]. Les difficultés apparaissent notamment lorsqu'une approche DFT-LSDA est appliquée au traitement de la structure électronique des matériaux où des ions contiennent des couches d ou f partiellement remplies. Même si l'approximation du gradient généralisé améliore légèrement la valeur du moment magnétique, elle ne reproduit pas par contre la valeur de la bande interdite observée expérimentalement par les mesures de spectroscopie de photoémission. La correction LSDA+U [11, 12,13,14,15,16] (proposée la première fois par **Anisimov**, **Zaanen** et **Andersen**), semble mieux appropriée car elle est propre à chaque orbitale. De ce fait elle doit pouvoir remédier au défaut inhérent à l'approximation du champ moyen qui est d'occuper également toutes les orbitales alors que la réalité physique est différente.

Cette correction prend en compte les fluctuations du nombre d'occupation à savoir l'écart entre le nombre d'occupation réel et le nombre d'occupation moyen des orbitales. Cet écart devient important dans le cas des atomes présentant une couche incomplète alors qu'il est pratiquement inexistant dans le cas des atomes à couches saturées.

La méthode LDA+U prend en compte la dépendance de l'orbite de Coulomb et interactions d'échange qui est absente dans la LDA.

Lorsqu'il est appliqué à la transition métal et composés de métaux des terres rares , le procédé LDA+U donne une amélioration qualitative par rapport à la LDA , non seulement pour l'état excité des propriétés telles que les lacunes de l'énergie , mais aussi pour l'état fondamental des propriétés telles que les moments magnétiques et les paramètres d'échange interatomiques .

II.6.2.3. L'énergie fonctionnelle totale de la LDA+U

Dans la méthode LDA+U pour les oxydes de métaux de transition et les ions de terres rares , nous divisons les électrons en deux sous systèmes : les électrons d ou f qui sont bien localisés et qui ont un caractère atomique. Bien que LDA fournisse une bonne approximation pour l'énergie d'interaction moyenne de coulomb , elle ne décrit pas correctement les interactions fortes coulombiennes et d'échange entre les électrons . Le but principal de LDA+U est d'identifier ces orbitales atomiques et de décrire leurs interactions électroniques en tant qu'états fortement corrélés . Les autres orbitales sont délocalisées et bien décrites par LDA.

II.6.2.4. La méthode LDA + U

Comme dans le modèle d'Anderson [17] , les électrons se séparent en deux sous - systèmes : électrons localisée d ou f pour lesquels interaction de Coulomb d-d doivent être pris en compte par un terme :

$$\frac{1}{2} U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad \text{II.32}$$

(n_i : nombre d'occupation orbitale -d) que dans un rapprochement de champ moyen (Hartree-Fock) , et les électrons délocalisées s , p qui pourraient être décrites en utilisant une orbitale , indépendante à un électron potentiel LDA) .

Prenons ions annonce comme un système ouvert avec un nombre variable d'électrons d. Si nous supposons que l'énergie de Coulomb des interactions d- d en fonction du nombre total d'électrons d : $N = \sum n_i$ donnée par la LDA est une bonne approximation (mais pas les énergies orbitales (valeurs propres)) , alors la formule correcte pour cette

énergie est :

$$E = \frac{UN(N-1)}{2} \quad \text{II.33}$$

Laissez - nous soustraire cette expression de la fonctionnelle de l'énergie totale LDA et ajouter un terme Hubbard (en négligeant pendant un moment d'échange et de non-sphéricité). En conséquence, nous avons la fonctionnelle suivante :

$$E = E_{LDA} - \frac{UN(N-1)}{2} + \frac{1}{2} U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad \text{II.34}$$

Les énergies orbitales E_i sont des dérivés de (II.34) à l'égard de professions orbitale n_i :

$$E_i = \partial E / \partial n_i = E_{LDA} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \quad \text{II.35}$$

Cette formule simple décale l'énergie orbitale de la LDA par $-\frac{U}{2}$ pour orbitales occupées ($n_i = 1$) et de $+\frac{U}{2}$ pour les orbitales inoccupées ($n_i = 0$). Une formule similaire est trouvée pour le potentiel orbital dépendant :

$$V_i(r) = \frac{\delta E}{\delta n_i(r)} \quad \text{II.36}$$

lorsqu'une modification est prise non pas sur la densité totale de charge $n(r)$, mais sur la densité de charge $n_i(r)$ d'un particulier l'orbitale i -ème :

$$V_i(r) = V_{LDA}(r) + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \quad \text{II.37}$$

L'orbital LDA+U dépendant de potentiel (II.37) donne des bandes Hubbard supérieure et inférieure avec la séparation d'énergie entre eux égal au paramètre de Coulomb U , reproduisant ainsi qualitativement la physique correcte pour isolateurs de **Mott-Hubbard**. Pour construire un système sonore quantitativement de calcul, on a besoin de définir d'une manière plus générale, un ensemble de base orbitale et de prendre en

compte correctement les échanges directes et interactions coulombiennes intérieur de la coquille atomique partiellement rempli d (ou f) . Le procédé consiste à éliminer la contribution d'énergie moyenne de ces électrons , calculés en LDA de l'énergie totale E_{LDA} et d'ajouter une correction orbitale qui dépend du spin .

Alors , l'énergie dans la méthode de LDA+U est donnée par :

$$E_{tot}(\rho, \hat{n}) = E_{LSDA}(\rho) + E_{ee}(\hat{n}) - E_{dc}(\hat{n}) \quad \text{II.38}$$

Une forme particulière de l'énergie d'interaction $E_{ee}(\hat{n})$ est prise en accord avec le modèle multi bande de Hubbard pour les électrons d ou f :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{m_1 m_2 m_3 m_4} \sum_{\sigma, \sigma'} n_{m_1 m_2}^{\sigma, \sigma'} \left(\langle \chi_{m_1}^t, \chi_{m_3}^t | V_{ee} | \chi_{m_2}^t, \chi_{m_4}^t \rangle - \chi_{m_1}^t \chi_{m_3}^t V_{ee} \chi_{m_4}^t \chi_{m_2}^t \delta_{\sigma, \sigma'} n_{m_3 m_4}^{\sigma', t} \right)$$

II.39 Où V_{ee} est le potentiel effectif coulombien.

Le terme du double comptage $E_{dc}(\hat{n})$ est choisi pour satisfaire la limite atomique LSDA qui est donnée par :

$$E_{dc}(\hat{n}) = \frac{U}{2} \sum_t n_t (n_t - 1) - \frac{J}{2} \sum_t \sum_{\sigma} n_{\sigma, t} (n_{\sigma, t} - 1) \quad \text{II.40}$$

Où U et J sont respectivement les paramètres de coulomb et d'échange et n est l'occupation moyenne de la couche d pour chaque direction de spin .

Dans ces sphères atomiques, on peut développer dans une base orthonormée locale $|inlm\sigma\rangle$

- i désigne le site.
- n le nombre quantique principal.
- l le nombre quantique orbital.
- m le nombre quantique magnétique.
- σ un indice de la rotation (spin).

Bien que n'étant pas strictement nécessaire , nous spécialisons à la situation habituelle où un particulier seul (coque nl) est partiellement rempli. La matrice de densité est définie par :

$$n_{\sigma,mm'} = -\frac{1}{\pi} \int_0^{E_f} \text{Im} G_{\sigma, \text{inlm}, \text{inlm}'}(E) dE \quad \text{II.41}$$

où $G_{\sigma, \text{inlm}, \text{inlm}'}(E) = \langle \text{inlm}\sigma | (E - \hat{H})^{-1} | \text{inlm}'\sigma \rangle$ sont les éléments de la matrice de fonction de Green dans cette représentation localisée, tandis que H sera défini plus tard. En ce qui concerne les éléments de cette matrice de densité $\{n_{\sigma}\}$, la fonctionnelle généralisée LDA + U [18] est défini comme suit :

$$E_{\text{LDA+U}}[\rho_{\sigma}(\mathbf{r}), \{n^{\sigma}\}] = E_{\text{LSDA}}[\rho_{\sigma}(\mathbf{r})] + E_{\text{U}}[\{n^{\sigma}\}] - E_{\text{dc}}[\{n^{\sigma}\}] \quad \text{II.42}$$

Où $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ est la densité de charge pour un spin $-\sigma$ et $E_{\text{LSDA}}[\rho_{\sigma}(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle standard LSDA (approximation de la densité de spin locale).

L'équation (II.42) affirme que les LSDA suffit en l'absence de polarisations orbite, tandis que le second sont entraînés par

$$E_{\text{U}}[\{n\}] = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{\sigma, mm'} n_{-\sigma m'' m'''} - (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n_{\sigma mm'} n_{\sigma m'' m'''} \} \quad \text{II.43}$$

Où les V_{ee} sont les interactions coulombiennes entre les électrons blindés nl. Enfin, le dernier terme de l'équation (I.42) corrige le double comptage (en l'absence de polarisations orbitales, l'équation (I.42) devrait réduire à E_{LSDA}) et est donné par

$$E_{\text{dc}}[\{n^{\sigma}\}] = \frac{1}{2} UN(N-1) - \frac{1}{2} J [N^{\uparrow}(N^{\uparrow}-1) + N^{\downarrow}(N^{\downarrow}-1)] \quad \text{II.44}$$

$$N(N_{\sigma} = \text{Tr}(n_{\sigma, mm'})) \quad \text{Et} \quad N = N^{\uparrow} + N^{\downarrow}.$$

U et J sont sélectionnés paramètres de Coulomb et d'échange [19, 20].

En plus du potentiel d'habitude LDA, nous trouvons un moyen efficace de particules isolées potentiel d'être utilisé dans l'application effective de particules isolées

hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{LSDA}} + \sum_{mm'} |inlm\sigma\rangle V_{\sigma,mm'} \langle inlm'\sigma| \quad \text{II.45}$$

$$V_{\sigma,mm'} = \sum_{\{m\}} \{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{-\sigma, m'' m'''} - \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - m, m'' V_{ee} m''', m' \rangle n_{\sigma, m'' m'''} - U N - 12 + J N_{\sigma} - 12 \} \quad \text{II.46}$$

Les Vee restent à déterminer.

Nous avons de nouveau suivre l'esprit de méthode LDA + U en supposant que dans les sphères atomiques, ces interactions conservent en grande partie leur nature atomique. En outre, il est affirmé que la LSDA lui-même suffit de déterminer leurs valeurs, à la suite de la procédure bien rodée de l'approche dite super cellule LSDA [19] : les éléments de la matrice densité $n_{\sigma,mm'}$ être contraint au niveau local et la dérivée seconde de l'énergie LSDA par rapport à la variation de densité de la matrice donne les interactions recherchées. De façon plus détaillée, les éléments de la matrice peut être exprimée en termes de complexes harmonies sphériques et les intégrales de Slater efficaces F_k [20] sont :

$$\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle = \sum_k a_k(m, m', m'', m''') F_k$$

ou $0 \leq k \leq 2l$ et

$$\uparrow \quad a_{k(m, m', m'', m''')} \doteq \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm''' \rangle \quad \text{II.47}$$

Pour les électrons d , une besoins de F_0 , F_2 et F_4 et ceux-ci peuvent être liés de paramètre de Coulomb et les paramètres de Satoner U et J obtenu à partir de la super cellule LSDA par

$$U = F_0 \quad \text{et} \quad J = \frac{(F_2 + F_4)}{14}. \quad \text{II.48}$$

- tandis que le rapport $\frac{F_2}{F_4}$ est une bonne précision une constante $\sim 0,625$ pour les éléments 3d [22, 21].

- (Pour électrons f , l'expression correspondante est :

$$J = \frac{286F_2+195F_4+250F_6}{6435} \quad \text{II.49}$$

Le nouveau Hamiltonien en équation (II.45) contient un potentiel orbital-dépendante dans l'équation (II.46) sous la forme d'un opérateur de projection. Cela signifie que la méthode LDA + U est essentiellement dépendante du choix de l'ensemble des orbitales localisées de cet opérateur . C'est une conséquence de la base semblable modèle d' Anderson à l'idéologie de l'approche LDA + U: la séparation de l'espace total variationnelle dans une version localisée sous - espace orbital d - (f) , avec interaction de Coulomb entre eux est traité avec un type de terme Hubbard dans l'hamiltonien , et le sous – espace de tous les autres états pour lesquels l'approximation de densité locale pour l'interaction de Coulomb est considérée comme suffisante. Le caractère arbitraire du choix des orbitales localisées n'est pas aussi crucial qu'on pourrait le croire .

Les orbitales d (f) pour lesquelles les effets de corrélation de Coulomb sont importants sont en effet bien localisés dans l'espace et conservent leur caractère atomique dans un solide. L'expérience de l'utilisation de la rapprochement LDA + U dans les différents schémas de structure électroniques de calcul montre que les résultats ne sont pas sensibles à la forme particulière des orbitales localisées , en raison de la présence de l'opérateur de projection dans l'hamiltonien LDA + U dans l'équation (II.45) , le schéma le plus simple calculable serait d'utiliser des ensembles de base type d'orbitale atomique , tels que les LMTOs (linéaires des orbitales muffin-tin) [23]. Cependant, dès que les orbitales localisées d (orbitales f) sont définis, l'hamiltonien dans l'équation (II.45) peut être réalisée même dans les systèmes utilisant les ondes planes comme un ensemble de base, telles que les méthodes de pseudo potentiel.

II.6.2.5. Conclusion

La méthode LDA + U a été prouvée être un outil très efficace et fiable dans le calcul de la structure électronique des systèmes où l'interaction de Coulomb est assez forte pour provoquer la localisation des électrons. Il travaille non seulement pour près en forme de noyau orbitales 4f des ions de terres rares, où la séparation des états électroniques dans les sous-espaces des orbitales localisées infiniment lents et itinérants ceux infiniment rapide est valide, mais aussi pour des systèmes tels que les oxydes de métaux de transition, en dépit du fait que la méthode LDA + U est une approximation de champ moyen qui est en général insuffisante pour la description de la transition métal-isolant et métaux fortement corrélés, les calculs LDA + U ont donné des renseignements précieux en donnant un aperçu de la nature de ces transitions. L'avantage principal de la méthode LDA + U par rapport aux approches du modèle est la nature de ses « premiers principes » avec une absence complète de paramètres ajustables. Comme le spin et la charge densités des électrons sont calculés auto-cohérents dans la méthode LDA + U, les éléments de la matrice diagonale et hors diagonale résultant de Hamilton à un électron pourraient être utilisés dans des calculs plus complexes où les effets de plusieurs électrons sont traités au-delà l'approximation du champ moyen.

Références bibliographiques:

- [1] N.W. Ashcroft, and N. d. Mermin .solid state Physic.Ed.Holt , Renehart and Winston Philadelphia, (1976).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [5] L.H.Thomas,Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [6] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [7] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [9]. S.H.Vosko.L.Wilk,and M.Nussair “spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations :a critical analysis Can.J.Phys.58(8):1200-1211.1980.
- [10] J.P. perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).
- [Per-81].J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [11]f Pan, Wei., and Zheng, Qing.Qi., Phys.Rev.B., 4g, 10804 (1993).
- [12] V. I., Anisimov, M. A., Korotin, J., Zaanen, O. K., Andersen,Phys.Rev.Lett., 68, 345 (1991). Phys.Rev.B., 44,943 (1991).
- [13] Pan, Wei., and Zheng, Qing.Qi., Phys.Rev.B., 49,12L59 (1999).
- [14] M., Biagini, C., Calandra, and Stefano., Osscini, Phys.Rev.B., 52, 10468(1995).
- [15] J., Hugel, and M., Kamal, J.Phys.: Condens. Matter., 9,647 (1997).
- [16] S. L., Dudarev, G. A., Botton, S. Y., Savrasov, C. J., Humphreys, A. p.,Suton, Phys.Rev.B ., 57, 1505 (1998).
- [17] Anderson P W 1961 Phys. Rev. 124 41
- [18] Lichtenstein A I, Zaanen J and Anisimov V I 1995 Phys. Rev. B 52 R5467
- [19] Gunnarsson O, Andersen O K, Jepsen O and Zaanen J 1989 Phys. Rev. B 39 1708
- [20] Judd B R 1963 Operator Techniques in Atomic Spectroscopy (New York: McGraw-Hill)
- [21] Anisimov V I, Solovyev I V, Korotin M A, Czyzyk M T and Sawatzky G A 1993 Phys. Rev. B 48 16 929
- [22] de GrootFMF, Fuggle J C, Thole B T and Sawatzky G A 1990 Phys. Rev. B 42 5459

Chapitre III

LES METHODES

DE

CALCULS

III.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés de solides classées en trois catégories selon les données utilisées (des résultats expérimentaux ou des données fondamentales)

- ❖ Les méthodes empiriques présentent des résultats expérimentaux.
- ❖ Les méthodes semi-empiriques sont des techniques qui résolvent l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons dans lesquelles les calculs nécessitent des résultats purement expérimentaux et des données fondamentales c.-à-d. les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs.
- ❖ Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales.

Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont développés des méthodes basées sur des concepts purement théoriques connus sous le nom « les méthodes de premier principes ».

Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides et leur point commun est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon autocohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) et la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO : Full Potential Linearized Muffin Tins Orbitals) qui permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul qui seront présentées dans les paragraphes suivants .

III.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW)

En 1937, **Slater** [1] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par **Anderson** [2], Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW). Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans (**FIG.III.1**). Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon $r_s [U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)]$ et assumé constant à l'extérieur

$[U(r) = U_0]$. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle $[U_0 = 0]$. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad \text{III.1}$$

Avec : $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

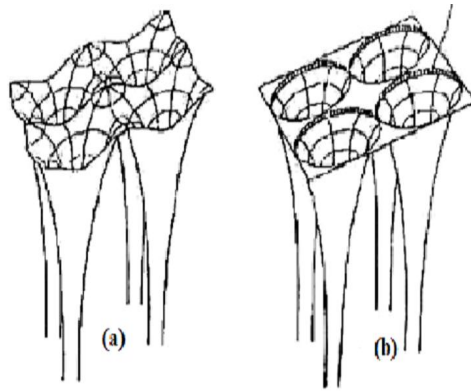


Figure.III.1. : potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions :
(a) potentiel total, (b) potentiel muffin-tin

III-2.1 Potentiels périodiques et fonctions de Bloch

Dans un cristal, le potentiel effectif auquel est soumis un électron est périodique :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{III.2}$$

Où \vec{R} est un vecteur translation du cristal avec

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad \text{III.3}$$

Les n_i sont des entiers relatifs et les \vec{a}_i sont les trois vecteurs qui définissent la maille élémentaire.

Dans l'équation de Kohn-Sham mono électronique

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad \text{III.4}$$

l'Hamiltonien \hat{H} d'un électron d'un cristal, soumis à un potentiel effectif périodique, est invariant par translation.

\hat{H} commute avec l'opérateur translation $\hat{T}_{\vec{R}}$ qui transforme \vec{r} en $\vec{r} + \vec{R}$, $[\hat{H}, \hat{T}_{\vec{R}}] = 0$ et ces deux opérateurs admettent un système commun de fonctions propres :

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad \text{Et} \quad \hat{T}_{\vec{a}_i} \Psi(\vec{r}) = \lambda \Psi(\vec{r}) \quad \text{III.5}$$

Où λ est la valeur propre de $\hat{T}_{\vec{a}_i}$.

Soit N_i le nombre total de mailles du cristal dans la direction \vec{a}_i . Les fonctions d'onde satisfont aux trois conditions périodiques cycliques de Born-Von Karman :

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) \quad \text{III.6}$$

Pour N_i translations dans la direction \vec{a}_i , $\hat{T}_{N_i \vec{a}_i} \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \lambda^{N_i} \Psi(\vec{r})$.

La condition périodique cyclique impose donc $\lambda^{N_i} = 1$, c'est-à-dire $\lambda = e^{i2\pi p_i / N_i}$, où p_i est un entier.

Introduisons les vecteurs du réseau réciproque, \vec{a}_i^* définis par $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{i,j}$, Soit \vec{K} , un vecteur de l'espace réciproque de composantes $K_i = \frac{p_i}{N_i}$ sur la base des \vec{a}_i^* .

$$\vec{K} = \sum_{i=1}^3 (p_i / N_i) \vec{a}_i^* \quad \text{III.7}$$

L'opérateur translation $\hat{T}_{\vec{R}}$ est le produit des 3 translations selon les vecteurs $n_i \vec{a}_i$.

$$\hat{T}_{\vec{R}} = \hat{T}_{n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3} = \hat{T}_{n_1 \vec{a}_1} \cdot \hat{T}_{n_2 \vec{a}_2} \cdot \hat{T}_{n_3 \vec{a}_3} \quad \text{III.8}$$

On en déduit que :

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\vec{R}} \Psi(\vec{r}) &= \exp[i(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1^* n_1 k_1 + \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2^* n_2 k_2 + \vec{a}_3 \cdot \vec{a}_3^* n_3 k_3)] \Psi(\vec{r}) = \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{R}) \end{aligned} \quad \text{III.9}$$

La relation (III.10), qui résulte de la périodicité du potentiel cristallin est appelée condition de Bloch.

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi(\vec{r}) \quad \text{III.10}$$

Par translation de vecteur \vec{R} , la fonction d'onde est multipliée par le facteur de phase $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$, valeur propre de l'opérateur translation. La densité de probabilité de présence de l'électron, $|\Psi(\vec{r})|^2$ est périodique de période \vec{R} , comme le potentiel effectif. Ecrivons la fonction d'onde sous la forme du produit d'une onde plane $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ par une fonction

$$U_{\vec{k}}(\vec{r}): \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{III.11}$$

$$\text{D'où} \quad u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \text{ et } \hat{T}_{\vec{R}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} \quad \text{III.12}$$

En utilisant la condition de Bloch, on obtient :

$$\hat{T}_{\vec{R}} = e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi(\vec{r}) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \Psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Cette relation montre que $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction périodique de \vec{r} , de période \vec{R} . Ce résultat constitue un énoncé du théorème de Bloch. Les fonctions d'onde des électrons soumis à un potentiel périodique appelées fonctions de Bloch, s'écrivent donc sous la forme :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \text{ Avec } u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{III.13}$$

Rappelons que, selon l'équation (III.7), les valeurs du vecteur d'onde \vec{k} qui satisfont aux conditions cycliques sont quantifiées ; le nombre de valeurs discrètes de \vec{k} dans une maille élémentaire du réseau réciproque c'est-à-dire dans une Zone de Brillouin, est égal au nombre total de mailles $N_1.N_2.N_3$ du cristal. Le vecteur d'onde \vec{k} est défini à un vecteur translation \vec{G} du réseau réciproque près avec :

$$\vec{G} = \sum_{i=1}^m m_i \vec{a}_i^*$$

Où les m_i sont des entiers relatifs et les \vec{a}_i^* définissent une maille élémentaire du réseau réciproque. Il suffira de restreindre le domaine de variation de \vec{k} à la portion irréductible par les opérations de symétrie, de la première zone de Brillouin.

III.2.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir **FIG.III.2**) : Région de cœur et région interstitielle ; La région près du noyau à un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad \text{III. 14}$$

Ω : Volume de la maille unitaire. Y_{lm} : Les harmoniques sphériques. C_G : Coefficients de développement. $U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante [3] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{III. 15}$$

Où E_l : paramètre d'énergie. $V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère

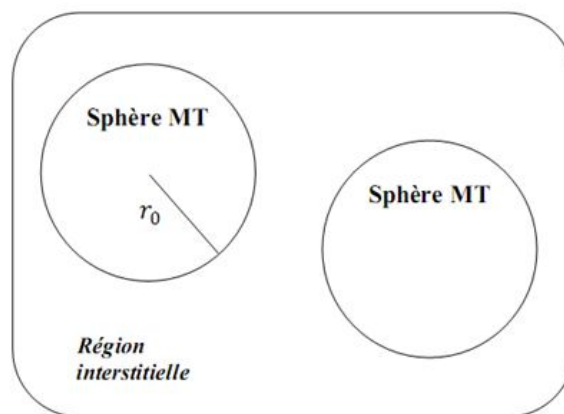


FIG.III.2 : Schéma de la répartition de maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

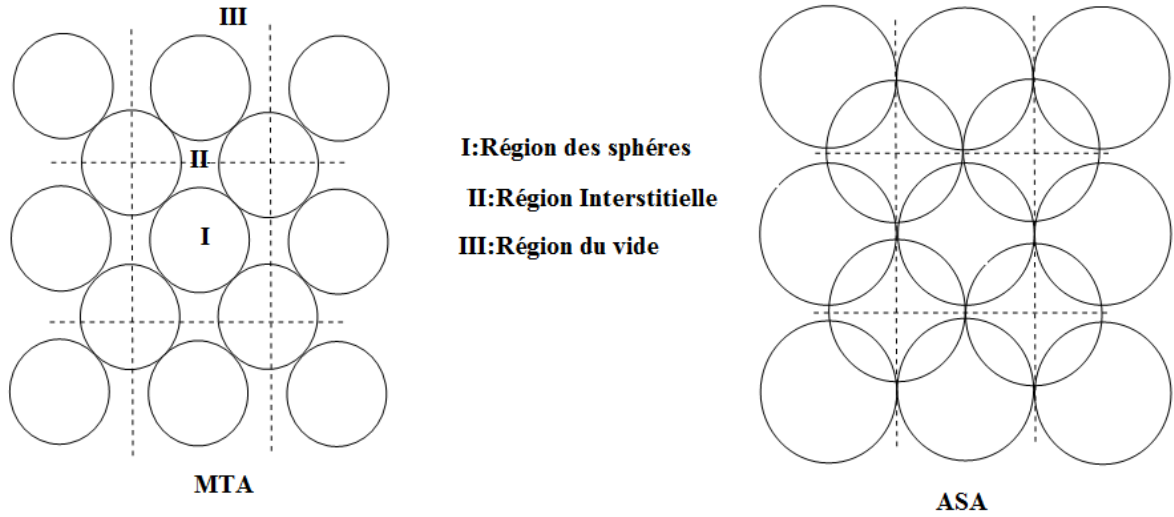


FIG.III.3. : Régions de calcul des approximations de la MTA et de l'ASA, s_R : rayon de la sphère MT , s : rayon de la sphère atomique de wigner -seitz

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [1]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad \text{III. 16}$$

U_1 , U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E . Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(\vec{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [3], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}}U_l(r_l)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{III. 17}$$

J_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l , Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G. ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (III.14) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'**Anderson** [2], ainsi que celui de **Koelling** et **Abrman** [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivés $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

III.2.3.la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère du Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

III.2.3.1.Les bases de la FP-LAPW

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{III. 18}$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_{lm}(r)) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad \text{III. 19}$$

Où

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l . B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_{lm} .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [3] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad \text{III. 20}$$

Avec $O((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique commise. La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O((E - E_l)^2)$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O((E - E_l)^4)$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique aux deux parties.

III.2.3.2 Constructions des fonctions radiales

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de bases $U_l(r)$ sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition qu'elles soient ainsi que leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ continuées à la limite de cette sphère, et des ondes planes dans la région interstitielle. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

1- les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$. 2- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfient aux conditions aux limites. La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure L_{max} de la représentation des sphères dans les termes du

coefficient des ondes planes, G_{max} . G_{max} (est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges) .

III.3. La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO)

La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO) est une approche (ou technique) de calcul très performante pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité dans le cas des atomes isolés ou assemblés pour former un matériau cristallin et très utilisée en physique de la matière condensée.

La méthode des orbitales Muffin Tin (MTO) a été introduite par **Anderson** en 1971 et **Wooly** en 1973 [5] qui se base sur l'approximation Muffin-Tin décrit dans les paragraphes précédents.

Les MTO forment une base des orbitales localisée augmentés leur objectif principal est de fournir une interprétation satisfaisante pour la structure électronique des matériaux en termes d'un minimum de base d'orbitales [6,7]. Dans cette méthode la fonction d'onde dans la région interstitielle est exprimée par la superposition des ondes sphériques centrées aux différents atomes et non pas par la superposition des ondes planes.

Les fonctions d'ondes à l'intérieur et à l'extérieur des sphères MT sont reliées entre eux par une condition de continuité à la surface similaire à celle utilisée dans la méthode APW.

Cependant, même si cela est fait rigoureusement, ces ondes sphériques à l'extérieur des sphères ne forment pas une bonne base [5].

Pour simplifier, on doit utiliser les sphères chevauchants pour les MT ou le but est de réduire le volume des régions interstitielle aussi que possible. Dans certains cas on peut les négligée complètement qui donne la naissance à nouveau approximation appelée l'approximation des sphères atomiques (ASA), dans laquelle la somme des volumes des sphères est égal au volume de la cellule unitaire [5].

La forme d'un LMTO peut être exprimée en une forme intuitive et compacte en utilisant les fonctions J_l et N_l qui jouent le rôle des fonctions de **Bessel** et **Neumann**.

$$\chi_L^{LMTO}(\varepsilon, k, \vec{r}) = i_l Y_L(\vec{r}) \begin{cases} \varphi_l(\varepsilon, r) + k \cot(\eta_l(\varepsilon)) J_l(kr) & , r < S \\ k N_l(kr) & , r > S \end{cases} \quad \text{III .21}$$

La méthode LMTO a été introduit par **Anderson** [5, 2] en 1975, elle décrit les états électroniques en terme d'un Hamiltonien linéaire réduit avec les fonctions de base qui sont localisées, Dans cette méthode les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères sont modifiées en manière qui prendre en compte la présence des atomes voisins pour quelque approximations,

ils sont approximés par un combinaison linéaire de deux solutions algébriques indépendantes de l'équation de Laplace $\nabla^2 X_L = 0$, qui est indépendant-énergie :

$$X_L^-(\vec{r}) = \left(\frac{r}{r_c}\right)^{-l-1} Y_l(r), \quad X_L^+(\vec{r}) = \left(\frac{r}{r_c}\right)^l Y_l(r) \quad \text{III .22}$$

Depuis que les ondes sphériques centrées aux différents sites atomiques peuvent être développées par une moyenne des harmoniques sphériques centrées à l'origine, on peut exprimer les fonctions d'ondes dans la région interstitielle des MT de la forme d'une combinaison linéaire des harmoniques sphériques [5].

III.3.1. La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO)

Dans la FP-LMTO la maille élémentaire est divisée en deux régions, la région des sphères non chevauchant environnant les sites atomiques (sphères MT) et la région interstitielle entre les sphères où l'idée est que la densité de charge et le potentiel sont représentés sans aucune d'approximation de forme.

Les fonctions de bases, la densité électronique et le potentiel sont développés en termes des ondes sphériques à l'intérieur des sphères MT et en séries de Fourier dans la région interstitielle [8].

Sans n'oublié à mentionner que la densité de charge et le potentiel sont varie rapidement à l'intérieur des sphères MT, par contre dans les régions interstitielles sont varie lentement.

III.3.2. Le principe de la méthode FP-LMTO

La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères, ils sont développés d'une manière qui ne requiert pas une symétrie [5] :

$$\rho_T(\vec{r}) = \sum_h \rho_T(h; r_T) D_h r_T \quad \text{III .23}$$

$$V_T(\vec{r}) = \sum_h V_T(h; r_T) D_h r_T \quad \text{III .24}$$

Les D_h sont les combinaisons linéaires des harmoniques sphériques $Y_l^m(r_T)$ qui sont choisis de telle façon qu'ils soient une représentation invariante du groupe de symétrie local.

les coefficients $\rho_T(h; r_T)$ et $V_T(h; r_T)$ sont des fonctions numériques données en maille radiale.

Dans la zone interstitielle, la densité de charge $\rho_I(\vec{r})$ et le potentiel effectif $V_I(\vec{r})$ sont développés en série de Fourier.

$$\rho_I(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} \rho_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\vec{r}} \quad \text{III .25}$$

Et

$$V_I(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\vec{r}} \quad \text{III .26}$$

Les fonctions de bases dans la méthode FP-LMTO sont linéarisées de la même manière que dans la méthode LMTO et pour chaque orbitale dans les sphères Muffin-Tins, une queue de la zone interstitielle est ajoutée.

$$K_{kl}^m(\vec{r}) = -k^{l+1} i^l Y_l^m(r) \begin{cases} -h_l^+(kr), & k^2 \geq 0 \\ -n_l(kr), & k^2 < 0 \end{cases} \quad \text{III .27}$$

Où $-h_l^+(kr)$ est la fonction de Hankel sphérique du premier type et $-n_l(kr)$ est la fonction de Neumann sphérique.

Cela introduit une dépendance \mathbf{k} pour les fonctions de bases à l'intérieur des sphères Muffin Tins à travers les conditions de continuité à la limite des sphères. Ce n'est pas un problème puisqu'on peut trouver l'état fondamental par le principe variationnel en utilisant plusieurs fonctions de base avec les même nombres quantiques l et m mais avec différentes valeurs de ' \mathbf{k} '.

Nous sommes maintenant en mesure de construire des sommes de Bloch de nos fonctions de base du LMTO à l'intérieur des sphères muffin-tin, afin d'évaluer cette somme de Bloch une expansion que l'on appelle un centre de fonctions de base à l'intérieur des sphères muffin-tin leader à :

$$\psi_i^K(\vec{r}_{T'}) = \phi_{kL}^K(\vec{r}_T) \delta_{TT'} + \sum_{L'} \phi_{kL'}^K(\vec{r}_{T'}) S_{L,L'}^K(T, T', k) \quad \text{III .28}$$

Où les $S_{L,L'}^K$ sont les constantes de structure.

Les fonctions de bases $\psi_i^K(\vec{r}_{T'})$ doivent être considérées d'une façon que l'orbitale i centré sur l'atome T apparait lorsqu'on le visionne à partir du site de l'atome.

Nous introduisons maintenant une notation convenable pour les fonctions de bases :

$$|\Psi_i(\vec{K})\rangle = |\psi_i(\vec{K})\rangle + |p_i(\vec{K})\rangle \quad \text{III .29}$$

Où $|\psi_i(\vec{K})\rangle$ est la fonction de base à l'intérieur des sphères Muffin-Tins et $|P_i(\vec{K})\rangle$ représente les fonctions de base en dehors des sphères (la queue).

En fin on peut remplacer cette fonction de base dans l'équation séculaire de Kohn et Sham.

III.3.3. Les avantages et inconvénients de la méthode LMTO

III.3.3.1. Les avantages de la méthode LMTO

➤ En fait, Les fonctions LMTO construites sont semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin(sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur), la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

➤ En utilisant une base de petite taille, les calculs deviennent rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.

➤ Une autre conséquence d'utilisation d'une base de petite taille est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

➤ En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

➤ Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.

➤ L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique.

III.3.3.2. Les inconvénients de la méthode LMTO

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

➤ En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Commençant par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de

base. Et arrivant au un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqué.

➤ Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient ∇ entre deux fonctions d'onde. car ceci peut être fait en quelques lignes dans l'ensemble de base d'onde plane, dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

III.4.Le code Wien2k

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) s'est avérée être une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet généré automatiquement (FP-LAPW) pour les solides cristallins a été développée pendant plus de vingt ans. Une première version, appelée Wien, a été éditée par P. Blaha et ces collaborateurs. [9]. Des versions mises à jour les années suivantes et sensiblement améliorées ont été développées par la suite (Wien93, Wien95 et Wien97). Une version ultérieure, Wien2k, est disponible [10]. Elle est basée sur un ensemble de base alternatif qui permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de facilité d'emploi.

III.4.1.Ecoulement des programmes du code Wien2k

Dans le code Wien2k, Il y a trois grandes étapes de calcul :

- l'initialisation ;
- le calcul auto-cohérent de la densité électronique ;
- le calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques . . .

L'écoulement et l'utilisation des différents programmes des deux premières étapes de calcul sont illustrés dans le diagramme de la figure 2.3. Après avoir rentré dans un fichier de données la structure du cristal étudié, l'étape d'initialisation fait intervenir cinq programmes qui s'exécutent successivement. Cette étape permet de réunir l'ensemble des données nécessaires au calcul auto-cohérent :

- Le programme NN détermine, pour chaque atome non équivalent, la liste de ses premiers voisins, leurs positions et leurs distances de l'atome central. Il permet ainsi de déterminer les rayons des sphères muffin-tin pour les différentes espèces atomiques.
- Le programme LSTART effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différentes espèces présentes et génère les densités atomiques utilisées ensuite par DSTART.

Il est nécessaire d'y injecter deux paramètres d'entrée caractérisant le type de la fonctionnelle d'échange-corrélation et l'énergie de coupure séparant les états de cœur des états de valence. Ce programme permet de vérifier si les états qui sont traités comme des états de cœur au cours du calcul auto-cohérent de la densité sont bien contenus dans la sphère muffin-tin. Il détermine par ailleurs la façon dont seront décrits les états de valence.

- Le programme SYMMETRY détermine les opérations de symétrie du groupe d'espace du cristal ainsi que le groupe ponctuel correspondant à chacun des sites atomiques.
- Le programme KGEN génère la grille de points k dans la zone de Brillouin irréductible.
- Le programme DSTART génère la densité électronique de départ par superposition des densités atomiques.

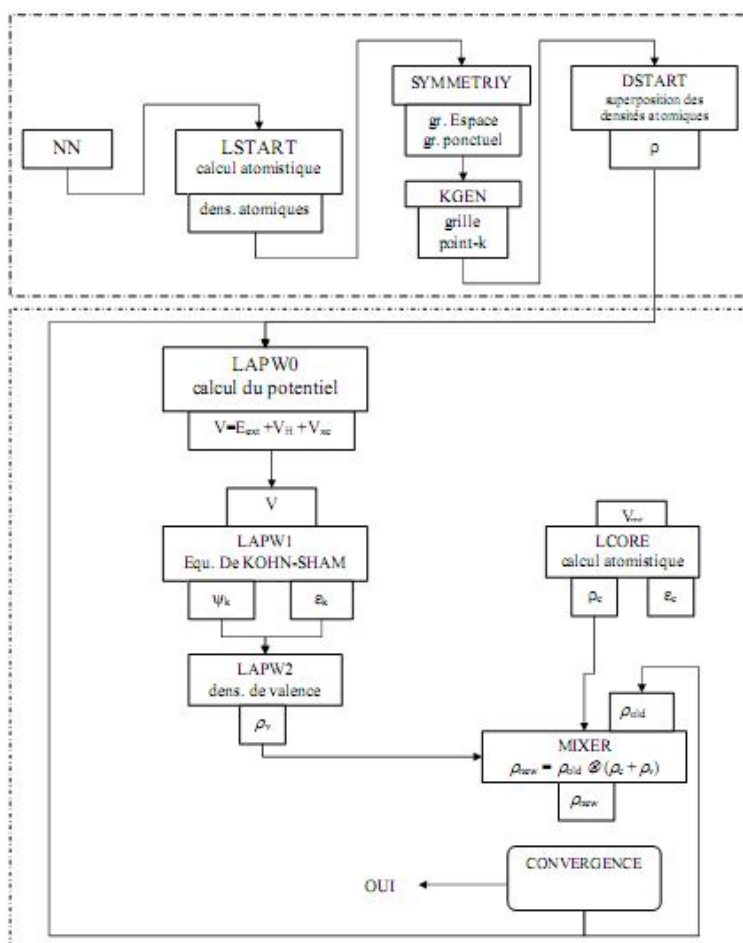


FIG.III.4. – Organisation des programmes dans Wien2k

Références bibliographiques:

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [2] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975) .
- [3] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, lastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004) .
- [4] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [5]. K.Ohno, K.Esfarjani et Y.Kawazoe, "Computational Materials Science"(Germany: Springer, 1999) .
- [6]. R.M.Martin, "Electronic Structure:Basic Theory practical methods " (Cambridge university press, 2004).
- [7]. J, Grotendorst, S. Blügel, D. Marx, NIC series, vol 31, pp.85-129 (2006).
- [8]. H.Dreys,"Electronic Structure and Physical Properties of Solids",Germany: Springer, 1998)
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B.Trickey, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 399.
- [10] 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 (Techn.Universität Wien, Austria, (2001). ISBN 3-9501031-1-2.

Chapitre IV

Résultats et Discussions

INTRODUCTION :

Les hautes températures de Curie, les moments magnétiques élevés et la forte polarisation en spin à l'énergie de Fermi E_f sont en effet les propriétés les plus importantes qui ont attiré l'attention de la communauté scientifique afin de créer un dispositif spintronique avec des matériaux présentant toutes ces propriétés remarquables. Un exemple typique de ces matériaux est les matériaux magnétiques demi-métalliques (HM), ils ont été caractérisés par la coexistence d'un comportement métallique pour une direction de spin et d'un comportement isolant ou semi-conducteur pour la direction de spin opposée. Après la découverte du premier composé ferromagnétique demi-métallique (HMF) en 1983 par De Groot et ses collaborateurs. [1], de nombreux autres matériaux ont également été théoriquement prédits dans de nombreux systèmes, notamment le composé spinelle Fe_3O_4 [2, 3], les alliages Heusler [4-8] et le composé double pérovskite [9-16]. Le composé double pérovskite est devenu l'un des matériaux importants en raison de leur application dans plusieurs domaines de recherche, tels que les composants de mémoire magnétique, les sources des électrons à spin unique et les capteurs magnétiques à haut rendement [17-19].

Les composés double pérovskite sont habituellement décrits par la formule chimique " $A_2BB'O_6$ ", où A est un ion alcalino-terreux ou de terre rare, B et B' sont des métaux de transition différents [20]. Ces composés peuvent présenter une grande variété de structures cristallines avec différents groupes d'espaces, dont les systèmes les plus courants sont (Fm-3m), (R-3), (I4/m), (I2/m) et (P2₁/n) [20]. Le matériau double pérovskite ordonnée Pb_2FeReO_6 a été synthétisée en 2009 par Nishimura et ses collaborateurs [21], qui ont rapporté que ce composé cristallise dans une structure tétragonale à base centrée (BCT) avec le groupe d'espace I4/m ainsi que les paramètres de maille sont les suivants : $a = b = 5,62 \text{ \AA}$ et $c = 7,95 \text{ \AA}$. De manière similaire à Pb_2FeReO_6 , la structure cristalline du Pb_2FeMoO_6 favorise la structure tétragonale à base centrée (BCT) avec les constantes de réseau $a = b = 5,60 \text{ \AA}$ et $c = 7,94 \text{ \AA}$ [22].

Dans ce travail, nous présentons une étude systématique des stabilités mécaniques, électroniques et magnétiques des composés double pérovskite Pb_2FeMO_6 avec (M = Mo, Re et W) en utilisant le calcul *ab-initio* en utilisant la méthode des onde plane augmentée et linéarisée avec tous les électrons (FP-LAPW), basée sur la théorie la plus précise pour le calcul qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [23-25].

VI.1. Détail de calcul :

Tous les calculs de ce travail sont effectués au moyen de la méthode de premier principe dite la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) [26], implémentée dans le code de Wien2k [27-29], qui est un programme de mécanique quantique peut calculer les énergies de l'état fondamental des systèmes atomiques basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [30, 31]. Les potentiels d'échange-corrélation (XC) sont calculés avec l'approximation du gradient généralisées selon le paramétrage établie par Perdew-Burk-Ernzerhof (GGA-PBE) [32, 33]. Le paramètre $R_{mt}K_{max}$, qui représente la coupure d'onde plane est choisi égal à 8 pour tous nos calculs. Les rayons muffin-tin (MT) ont été choisis comme 2,5 ; 1,84 ; 1,98 et 1,59 Bohr pour les atomes Pb, Fe, M = (Mo, Re et W) et O, respectivement. Dans les sphères, la densité de charge et le potentiel sont élargis en termes d'harmoniques sphérique jusqu'à des moments angulaires $L = 10$ et dans la région interstitielle une onde plane est utilisée. Le paramètre G_{max} , qui définit en densité de charge l'expansion de Fourier la grandeur du plus grand vecteur K , est fixé à 14. La méthode de Monkhorst-Pack dans la zone de Brillouin pour nos composés est réalisée avec 2000 k-points spéciaux [34]. Pour établir la séparation des états de valence et de celle du cœur, l'énergie de coupure a été choisie comme -7 Ry . Pendant les cycles d'auto-cohérent, la convergence de charge est choisie comme $0,0001e$. Pour les états électroniques localisés tels que les orbitales $4d$ de l'atome de Mo et les orbitales $5d$ des atomes (W et Re) pour lesquels l'auto-interaction est particulièrement importante, nous avons également choisi la méthode GGA+U [35-37] pour reproduire l'énergie relative, les états fondamentaux magnétiques de nos systèmes dans lesquels la GGA échoue. On a utilisé la méthode du champ moyen (AMF) [38] pour la méthode GGA+U, on a pris pour l'échange et corrélation le paramètre effective de Coulomb $U_{eff} = U - J$ (U et J sont les paramètres de Coulomb et d'échange, respectivement). La valeur de J était fixée à 0 eV , donc U_{eff} est égal uniquement à U dans nos calculs. Pour les métaux de transition, les valeurs U sont comprises entre 2 et 6 eV [39,40], donc pour le présent travail, les valeurs ont été choisies égales 5 eV pour Fe- $3d$ et 2 eV pour Mo- $4d$ et (Re, W)- $5d$.

VI.2. Les propriétés de l'état fondamental et la stabilité magnétique :

Pb_2FeMO_6 est un composé double Pérovskite qui semble être caractérisée par l'ordre cationique du cation Fe et M (Mo, Re et W) dans le groupe d'espace $Fm3m$ [42]. La structure favorable est tétragonale centrée avec le groupe d'espace $d'I4/m$, les caractéristiques cristallographiques sont résumées dans le tableau 1.

	<i>Atome Site</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Pb_2FeMO_6 ($M=Mo, Re$ et W) $I4/m$ $Z=2$	<i>Pb</i>	$4d$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{4}$
	<i>Fe</i>	$2a$	0	0	0
	<i>M</i>	$2b$	0	0	$\frac{1}{2}$
	O_1	$4e$	0	0	O_{1Z}
	O_2	$8h$	O_{2X}	O_{2Y}	0

Tableau 1. Les caractéristiques cristallographiques ainsi que les positions atomiques des composés Pb_2FeMO_6 ($M = Mo, Re$ et W).

La figure 1, montre la structure cristalline des composés considérés pour ce travail.

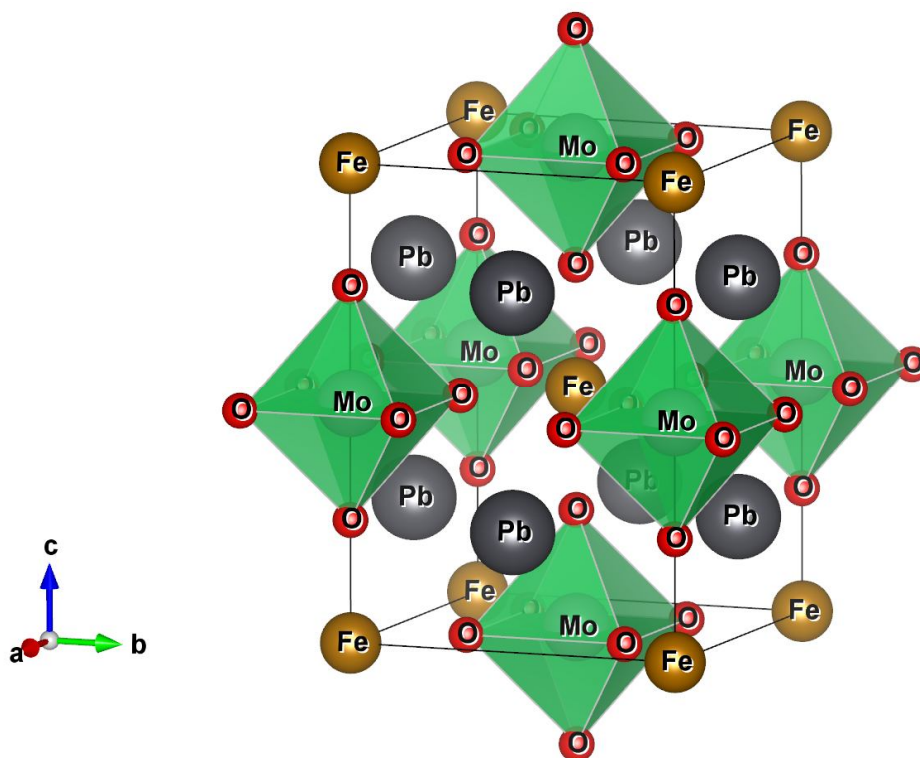


Figure 1. La structure cristalline du composé double pérovskite Pb_2FeMoO_6 avec six sites d'octaèdre MoO_6 .

Avant de calculer les états d'équilibre et fondamentaux de nos composés, nous avons calculé leurs structures relaxées afin de déterminer les paramètres internes des atomes O pour différentes configurations magnétiques (phases ferromagnétique (FM), ferrimagnétique (FiM) et antiferromagnétique (AFM)), ces dernières étant rapportées dans la Fig. 2. les paramètres internes définitifs des atomes O sont présentés dans le Tableau 2.

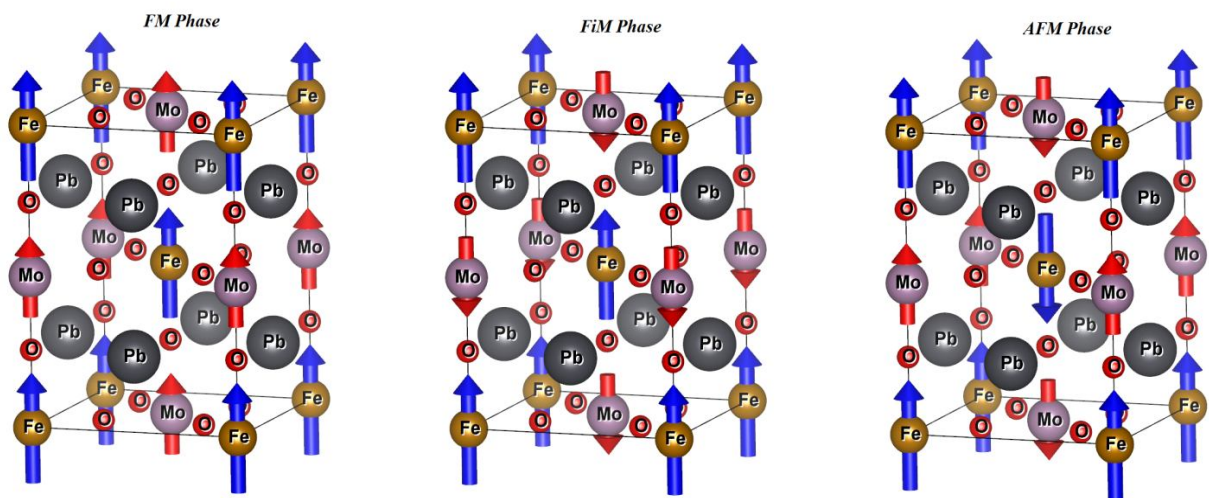


Figure 2. Les trois configurations magnétiques : ferromagnétiques, ferrimagnétiques et antiferromagnétiques. Les flèches indiquent les orientations du moment magnétique de spin pour les atomes Fe et Mo.

Les paramètres du réseau d'équilibre calculés à partir des calculs GGA et GGA+U sont donnés également dans le Tableau 2, ainsi que les résultats expérimentaux et autres résultats théoriques. . Nous concluons que nos résultats sont en excellent accord avec ceux obtenus de d'autres études [21,22,41]. Les résultats montrent que nos composés ont des paramètres de réseau très élevés dans les phases (AFM). Afin de calculer la stabilité de nos composés, dans le but de comprendre le comportement thermodynamique des matériaux correspondants. Le meilleur indicateur de la stabilité des matériaux est leur enthalpie de formation. L'enthalpie de formation des deux composés est calculée en utilisant l'équation suivante [43, 44]:

$$\Delta H_f(Pb_2FeMO_6) = E_{tot}(Pb_2FeMO_6) - Z(2E(Pb) + E(Fe) + E(M) + 3E(O_2)) \quad (1)$$

où $\Delta H_f(Pb_2FeMO_6)$ est l'enthalpie de formation de Pb_2FeMO_6 avec ($M = Mo, Re$ et W), E_{tot} est l'énergie totale par unité de cellule des composés double pérovskite, $E(X = Pb, Fe$ et $M)$, elle représente l'énergie totale par atome de l'élément X à l'état solide pur, $E(O_2)$ est l'énergie totale de la molécule O_2 , et finalement Z est le nombre total de formules du composé contenues dans le cristal ($Z = 2$). Les enthalpies de formation calculées de nos composés sont regroupées dans le tableau 2. A notre connaissance, l'enthalpie de formation n'a pas encore été mesurée ou calculée pour ces composés, d'où notre résultat peut être considéré comme une prédiction théorique quantitative. A partir de ces résultats, il est évident que les enthalpies de formation calculées sont plus négatives, ce qui indique que les composés examinés sont assez stables même à des températures élevées. Aussi, on peut observer que l'enthalpie de formation la plus négative est celle du composé Pb_2FeMoO_6 , ce qui révèle que ce composé est plus énergétiquement stable que les autres composés.

Nous avons également calculé la différence d'énergie pour différentes configurations magnétiques, afin de déterminer les stabilités magnétiques. A partir de la différence d'énergie (ΔE (FiM-FM) et ΔE (FiM-AFM)), il est remarquable de constater que les états (FiM) sont plus stables que les états (FM et AFM) pour tous nos composés.

	<i>Pb₂FeMoO₆</i>			<i>Pb₂FeReO₆</i>			<i>Pb₂FeWO₆</i>		
	<i>FM</i>	<i>FiM</i>	<i>AFM</i>	<i>FM</i>	<i>FiM</i>	<i>AFM</i>	<i>FM</i>	<i>FiM</i>	<i>AFM</i>
<i>a</i>₀ (Å)	5.538 ^a	5.564 ^a , 5.543 ^a , 5.60 ^d	5.685 ^a	5.539 ^a	5.642 ^a , 5.642 ^a , 5.62 ^b , 5.59 ^c	5.626 ^a	5.545 ^a	5.536 ^a , 5.676 ^a	5.710 ^a
<i>c</i>₀ (Å)	7.819 ^a	7.747 ^a , 7.882 ^a , 7.94 ^d	8.051 ^a	7.777 ^a	7.922 ^a , 8.0 ^a , 7.95 ^b , 7.93 ^c	8.2271 ^a	7.825 ^a	7.851 ^a , 7.740 ^a	8.065 ^a
<i>O</i>_{1Z}	0.2551(3) ^a	0.2708(7) ^a	0.2578(2) ^a	0.2582(5) ^a	0.2572(7) ^a	0.2606(9) ^a	0.2560(3) ^a	0.2526(7) ^a	0.2583(9) ^a
<i>O</i>_{2X}	0.2429(3) ^a	0.2529(3) ^a	0.2428(1) ^a	0.2443(3) ^a	0.2420(4) ^a	0.2439(5) ^a	0.2424(2) ^a	0.2411(9) ^a	0.2407(9) ^a
<i>O</i>_{2Y}	0.2429(4) ^a	0.2529(3) ^a	0.2428(1) ^a	0.2443(3) ^a	0.2420(4) ^a	0.2427(3) ^a	0.2424(2) ^a	0.2411(9) ^a	0.2409(6) ^a
ΔH_f (KJ.mol⁻¹)		-849.8714 ^a			-240.3063 ^a			-64.1434 ^a	
$\Delta E_{(FiM-FM)}$ (eV)		-0.1153 ^a			-0.6896 ^a			-0.0469 ^a	
$\Delta E_{(FiM-AFM)}$ (eV)		-0.5713 ^a			-0.2677 ^a			-0.7323 ^a	

^a : Réf [66], ^b : Réf [21], ^c : Réf [41], ^d : Réf [22]

Tableau2. Paramètres structuraux calculés des structures relaxées, enthalpie de formation et différences d'énergie entre les états FiM et (FM, AFM) ainsi que d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour les composés Pb₂FeMO₆ (M = Mo, Re et W).

VI.3. Propriétés mécaniques et température de Debye:

VI.3.1. Propriétés élastiques

Nous avons d'abord calculé dans cette section les constantes élastiques décrites par six constantes indépendantes pour la symétrie tétragonale, à savoir: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Ces constantes déterminent la réponse du cristal aux forces externes caractérisées par le module d'élasticité, le module de Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson, et jouent un rôle important dans la détermination de différentes propriétés telles que stabilité, rigidité, dureté, type de liaison et fragile (ductilité) des matériaux [45, 46].

Les constantes élastiques sont dérivées au moyen d'une expansion de Taylor de l'énergie totale $E(V, \varepsilon_i)$ du système par rapport au tenseur de déformation, ε_i , [46]:

$$E(V, \varepsilon_i) = E_0(V_0, 0) + V_0 \left(\sum_i \tau_i \xi_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij} \varepsilon_i \xi_i \varepsilon_j \xi_j \right) + O(\varepsilon^3) \quad (2)$$

E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie et le volume du système tétragonale non contraint. Le facteur ξ_i prend la valeur 1 si l'indice i est égal à 1, 2 ou 3 et la valeur 2 s'il est égal à 4, 5 ou 6. Dans l'équation ci-dessus, τ_i sont liés à la déformation sur le cristal.

Les constantes élastiques de nos composés sont calculées en utilisant le paquet Tetra-élastique [46] à leurs constantes de réseau d'équilibre de la section précédente. Pour nos matériaux, l'énergie totale de l'équation 2 est modifiée en appliquant six distorsions décrites comme suit:

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$D_2 = \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1 + \varepsilon)^2} \end{pmatrix} \quad (4)$$

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \varepsilon \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$D_4 = \begin{pmatrix} \left(\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$D_5 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \varepsilon \\ 0 & 1 & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon & 1 + \varepsilon^2 \end{pmatrix} \quad (7)$$

$$D_6 = \begin{pmatrix} (1 + \varepsilon^2)^{\frac{1}{2}} & \varepsilon & 0 \\ \varepsilon & (1 + \varepsilon^2)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

L'énergie pour ces distorsions peut être obtenue comme:

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} + C_{12})\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3)) \quad (9)$$

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0\left(\frac{C_{33}}{2}\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3)\right) \quad (10)$$

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0((C_{zz})\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3)) \quad (11)$$

Avec

$$C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (11a)$$

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} - C_{12})\varepsilon^2 + O(\varepsilon^4)) \quad (12)$$

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0(4(C_{44})\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3)) \quad (13)$$

Et

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0(2(C_{66})\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3)) \quad (14)$$

respectivement.

Nous avons également calculé le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν , qui sont les modules d'élasticité des espèces polycristallines, en utilisant les relations standard d'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [47-49]. Pour les systèmes tétragonaux considérés, les formules des modules d'élasticité sont les suivantes [50]:

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (15)$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (16)$$

$$B_V = \frac{1}{9}[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (17)$$

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad (18)$$

$$G_V = \frac{1}{30}(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}) \quad (19)$$

$$G_R = \left(\frac{15}{\left[\left(\frac{18B_V}{C^2} \right) + \left(\frac{6}{C_{11}-C_{12}} \right) + \left(\frac{6}{C_{44}} \right) + \left(\frac{3}{C_{66}} \right) \right]} \right) \quad (20)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (21)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (22)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (23)$$

Dans les équations ci-dessus, l'indice V indique la limite de Voigt et R la limite de Reuss. Les critères de stabilité mécanique sont écrits en termes de constantes élastiques selon [51]:

$$\begin{cases} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ (C_{11} - C_{12}) > 0 \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \\ [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0 \end{cases} \quad (24)$$

Les résultats des constantes élastiques et des modules élastiques obtenus à partir des calculs GGA sont présentés dans le tableau 3.

	<i>Pb₂FeMoO₆</i>	<i>Pb₂FeReO₆</i>	<i>Pb₂FeWO₆</i>
<i>C₁₁ (GPa)</i>	248.98	228.70	199.30
<i>C₃₃ (GPa)</i>	173.65	211.20	212.39
<i>C₄₄ (GPa)</i>	67.08	71.01	70.99
<i>C₆₆ (GPa)</i>	72.73	56.67	47.53
<i>C₁₂ (GPa)</i>	121.71	115.84	96.64
<i>C₁₃ (GPa)</i>	110.51	113.08	144.33
<i>B₀ (GPa)</i>	188.87	174.02	196.30
<i>G (GPa)</i>	62.11	61.01	48.76
<i>E (GPa)</i>	168.06	163.88	135.10
<i>B/G</i>	3.041	2.852	4.025
<i>ν</i>	0.351	0.343	0.385
<i>A₁</i>	1.33	1.33	2.31
<i>A₃</i>	1.14	1.01	0.92
<i>P_x^{Cauchy}</i>	43.43	42.07	73.34
<i>P_z^{Cauchy}</i>	48.98	59.17	49.11
<i>H_V (GPa)</i>	4.83	5.13	2.96

Tableau 3. Constantes élastiques calculées (C_{ij}) (en GPa), module d'élasticité (B_0 , G et E) (en GPa), coefficient de Poisson (ν), rapport B / G , facteur anisotrope de cisaillement pour les deux plans de cisaillement différents (A_1 et A_2), la pression de Cauchy et la dureté Vickers (H_V) (en GPa) pour les composés Pb_2FeMO_6 ($M = Mo, Re$ et W).

Selon les critères de stabilité mécanique, nous remarquons que les constants élastiques calculés satisfont complètement aux critères, ce qui suggère que tous nos composés sont stables contre toute déformation élastique. En attendant, les résultats actuels des constantes élastiques montrent que C_{11} est plus grand que C_{33} pour les composés Pb_2FeMo (Re) O_6 , ce qui révèle que la compression le long des axes a et b est plus difficile que celle le long de l'axe c , contrairement à Pour les résultats des composés Pb_2FeWO_6 , on observe que les axes a et b sont plus compressibles que l'axe c . Nous pouvons expliquer ces résultats en termes d'existence d'une forte liaison covalente dans les

directions [100] et [001] pour $\text{Pb}_2\text{FeMo}(\text{Re})\text{O}_6$ et Pb_2FeWO_6 respectivement. Nous pouvons également remarquer que les constantes élastiques C_{11} et C_{33} pour tous nos composés sont considérablement plus élevées que les autres constantes élastiques, ce qui entraîne une anisotropie élastique prononcée dans ces composés. De plus, les valeurs de C_{13} pour tous nos composés sont supérieures à celles de C_{66} , qui révèlent que la déformation de cisaillement correspondant à C_{66} se produit plus facilement lorsque les contraintes de cisaillement sont appliquées suivant la direction horizontale [100] sur le plan verticale $\{1\ 0\ 0\}$. A partir du module de compressibilité calculé B, qui représente la contraction d'un matériau lorsque la pression est appliquée, on peut voir une grande valeur pour Pb_2FeWO_6 , indiquant que ce composé est relativement plus incompressible que les composés $\text{Pb}_2\text{FeMo}(\text{Re})\text{O}_6$. Notre analyse des modules de cisaillement et de Young (G, E) révèle que $\text{Pb}_2\text{FeMo}(\text{Re})\text{O}_6$ ont une plus grande résistance aux déformations de cisaillement et sont plus rigides que Pb_2FeWO_6 . Le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement B/G a été rapporté par Pugh [52] comme moyen de mesurer la ductilité des matériaux. Selon la valeur critique séparant les composés ductiles de celui des fragiles, la valeur B /G est supérieure à 1,75 pour tous nos composés classant ainsi ces composés comme des matériaux ductiles.

Comme on le sait, il est important de calculer les facteurs anisotropes de cisaillement pour les matériaux afin de comprendre le degré d'anisotropie dans les liaisons entre les atomes correspondants dans différents plans et d'examiner leurs mécanismes de durabilité. Pour les matériaux tétragonaux, on peut aussi définir le facteur d'anisotropie suivant les deux plans différents de cisaillement $\{1\ 0\ 0\}$ et $\{0\ 0\ 1\}$. Le facteur anisotropie de cisaillement pour le plan $\{1\ 0\ 0\}$ entre les directions $[0\ 1\ 1]$ et $[0\ 1\ 0]$ est exprimé comme suit:

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (25)$$

Pour le plan $\{0\ 0\ 1\}$ entre les directions $[110]$ et $[010]$, il prend la forme de:

$$A_3 = \frac{2C_{66}}{C_{11} - C_{12}} \quad (26)$$

Les valeurs obtenues des facteurs anisotropes de cisaillement sont données dans le tableau 3. Pour un cristal isotrope, A_1 et A_3 doivent équivaloir à 1, tandis que toute valeur inférieure ou supérieure à 1 indique le degré d'anisotropie élastique que possède le cristal [53]. Les valeurs calculées des facteurs anisotropes de cisaillement pour nos composés sont relativement supérieures à 1, ce qui montre le comportement anisotrope pour tous nos composés. Il ressort également des résultats que les valeurs de A_3 sont inférieures à celles de A_1 , ce qui révèle que le degré d'anisotropie est plus important dans le plan $\{0\ 0\ 1\}$ que celui des plans $\{1\ 0\ 0\}$ et $\{0\ 1\ 0\}$.

Pour prédire les types de liaisons, nous pouvons évaluer le coefficient de Poisson ν qui est proposé comme condition aux limites pour prédire les types de liaisons [45]. Les valeurs calculées du

coefficient de Poisson sont supérieures à 0,25 pour tous nos composés, ce qui indique un caractère plus ionique dans la limite interatomique pour ces matériaux. De plus, le signe de la pression de Cauchy peut également être utilisé pour certaines informations telles que la nature des liaisons. Plus précisément, la pression de Cauchy des composés ayant des liaisons covalentes (ioniques) plus dominantes est négative (positive) [45]. Dans les matériaux tétragonaux, la pression de Cauchy peut être estimée pour les deux directions différentes [54]:

$$P_x^{Cauchy} = C_{13} - C_{44} \quad (27)$$

$$P_z^{Cauchy} = C_{12} - C_{66} \quad (28)$$

D'après les résultats donnés dans le tableau 3, nous notons que les valeurs de pression de Cauchy pour les deux directions différentes sont positives et relativement grandes, ce qui confirme le caractère plus ionique de ces matériaux. Cette remarque approuve que la pression de Cauchy et le coefficient de Poisson sont liés.

VI.3.2. Dureté:

Une autre propriété mécanique qui est étroitement liée aux propriétés élastiques et plastiques d'un matériau, qui est appelée la dureté. Pour estimer la dureté de nos matériaux, nous avons utilisé la formule de la dureté de Vickers prédit par Tian et ces collaborateurs [55]:

$$H_V = 0.92 \left(\frac{G}{B_0} \right)^{1.137} G^{0.708} \quad (29)$$

Les résultats calculés sont respectivement égale à 4.38 GPa, 5.13 GPa et 2.96 GPa pour Pb_2FeMoO_6 , Pb_2FeReO_6 et Pb_2FeWO_6 , respectivement.

VI.3.3. Température de debye

En physique de l'état solide, la température de Debye (θ_D) est un paramètre fondamental important, qui est en corrélation avec diverses propriétés physiques des matériaux telles que les propriétés mécaniques et thermodynamiques. La température de Debye peut être mesurée à partir des constantes élastiques, on sait que cette méthode est précise à basse température et donne les mêmes valeurs que celles déterminées à partir des mesures thermiques spécifiques. Les formules utilisées pour calculer θ_D sont décrites comme suit [56, 57]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (30)$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (31)$$

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (32)$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (33)$$

Où v_m est la vitesse moyenne du son, h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, le volume atomique V_a , V_l et V_t sont respectivement la vitesse du son longitudinal et transversal. Les valeurs calculées de la densité (ρ), de la vitesse du son longitudinal, transversal et moyen (V_l , V_t et v_m en (m/s)) ainsi que de la température de Debye (θ_D en (K)) sont énumérées dans le tableau 4

	<i>Pb₂FeMoO₆</i>	<i>Pb₂FeReO₆</i>	<i>Pb₂FeWO₆</i>
ρ (g/cm³)	9.165	9.902	10.350
v_l (m/s)	5445.28	5078.33	5024.63
v_t (m/s)	2604.39	2482.25	2170.55
v_m (m/s)	2928.82	2788.22	2452.15
θ_D (°K)	235.27	219.99	255.14

Tableau 4. Densité (ρ en (g / cm³), vitesse du son longitudinal, transversal et moyen (V_l , V_t et v_m en (m / s)) ainsi que la température de Debye (θ_D) en (K) pour les composés Pb_2FeMO_6 (M = Mo, Re et W).

Nous constatons à partir de ces résultats que le composé Pb_2FeWO_6 présente la plus haute valeur de température de Debye, pour laquelle on peut noter que ce composé présente la fréquence acoustique la plus élevée, en comparant les résultats du module élastique et des valeurs θ_D . noter également que θ_D est relativement corrélé à la force de liaison des matériaux considérés, indique que la force de liaison est plus grande pour Pb_2FeWO_6 et qui est cohérente avec les valeurs du coefficient de Poisson et le rapport B/G. À notre connaissance, il y a aucun rapport dans la littérature sur les propriétés mécaniques de nos composés jusqu'à présent, donc nos résultats sont la première prédiction théorique et peuvent servir de référence pour des futurs travaux.

VI.4. Structure électronique et propriétés magnétiques

La tâche très importante pour les matériaux cristallins est d'étudier leur structure de bande afin d'évaluer une vaste gamme de propriétés électroniques et optiques telles que la résistivité électrique et l'absorption optique. Les résultats obtenus de la structure de la bande sont représentés sur les figures 3, 4 et 5 à partir des approches GGA et GGA + U. Il ressort des résultats de l'approche GGA

(Figure 3 (a), Figure 4 (a) et Figure 5 (a)) que tous nos composés ont des intersections métalliques au niveau de Fermi, indiquant une nature métallique.

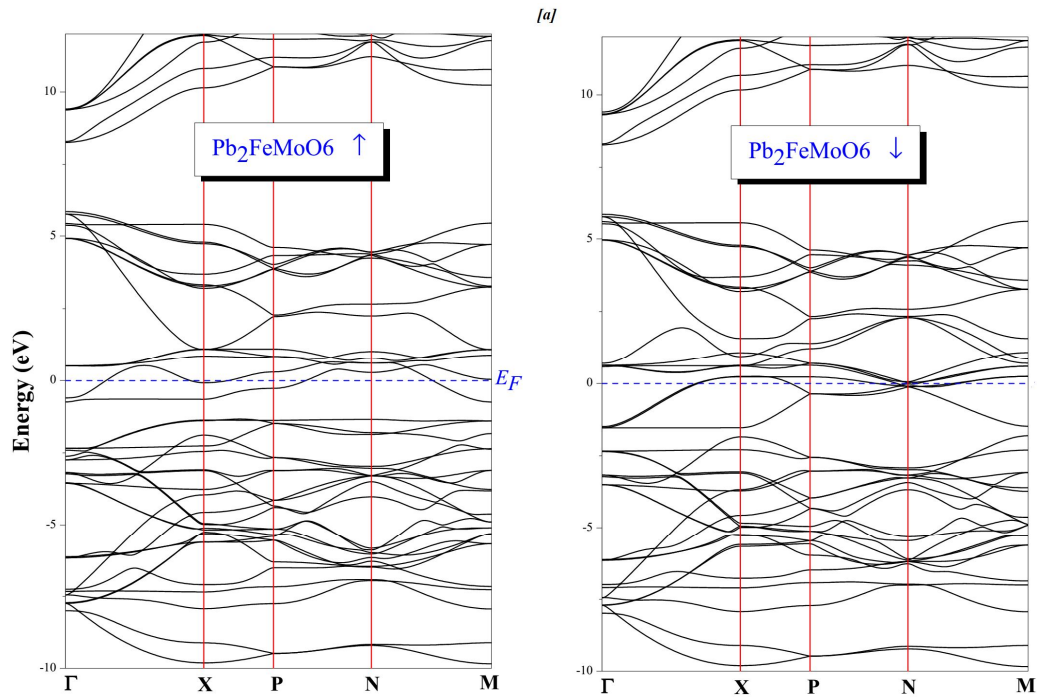


Figure 3-a .Calcul des structures de bandes de spin up et de spin down pour $\text{Pb}_2\text{FeMoO}_6$ le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin avec l'approche GGA

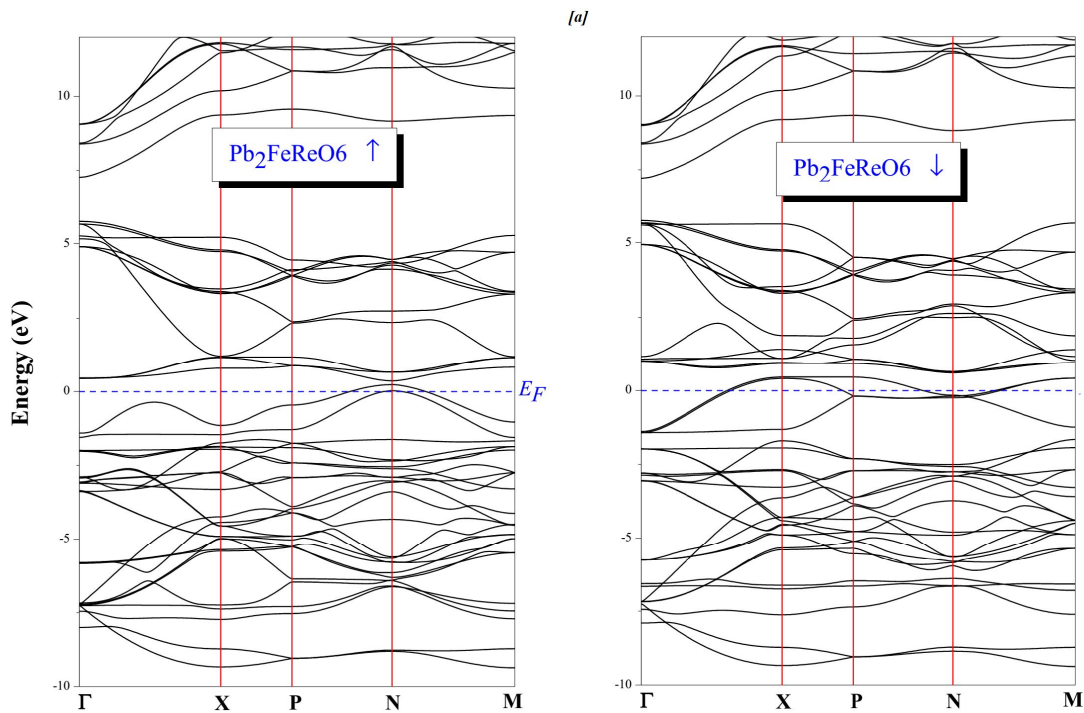


Figure 4-a.Calcul des structures de bandes de spin up et de spin down pour $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin avec l'approche GGA

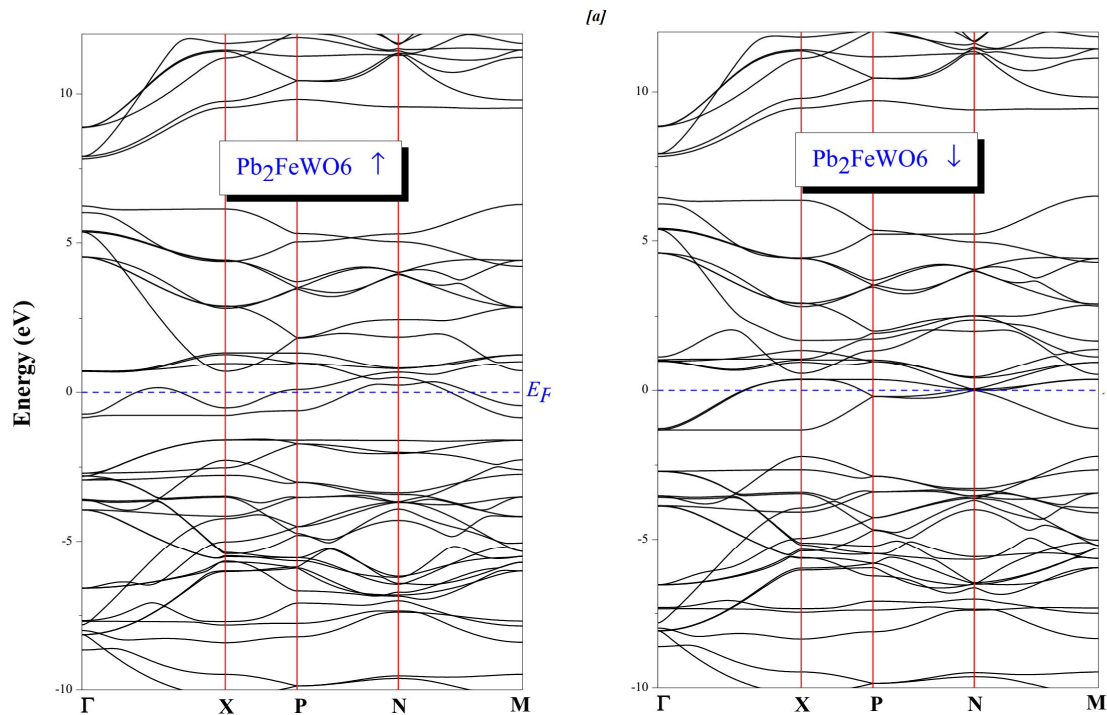


Figure 5-a. Calcul des structures de bandes de spin up et de spin down pour Pb_2FeWO_6 le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin avec l'approche GGA

Comme il est bien connu dans le cas des composés $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, les cations des sites B et B' sont principalement responsables des propriétés électroniques [20]. Souvent, ces composés contenant divers métaux de transition $3d$, $4d$ et $5d$ avec des fortes corrélations pour les électrons d , pour cette raison, la GGA n'est pas en mesure de fournir la structure de bande précise. Par conséquent, pour obtenir les structures de bande correctes, nous avons également utilisé l'approche GGA + U (c'est-à-dire la correction de Hubbard) dans nos calculs. Lorsque l'effet de corrélation électron-électron est induit, les résultats (figure 3 (b), figure 4 (b) et figure 5 (b)) révèlent un écart d'énergie dans le spin up juste au niveau de Fermi, qui révèle que nos composés présentent une caractéristique ferrimagnétique demi-métallique (FiM-HM).

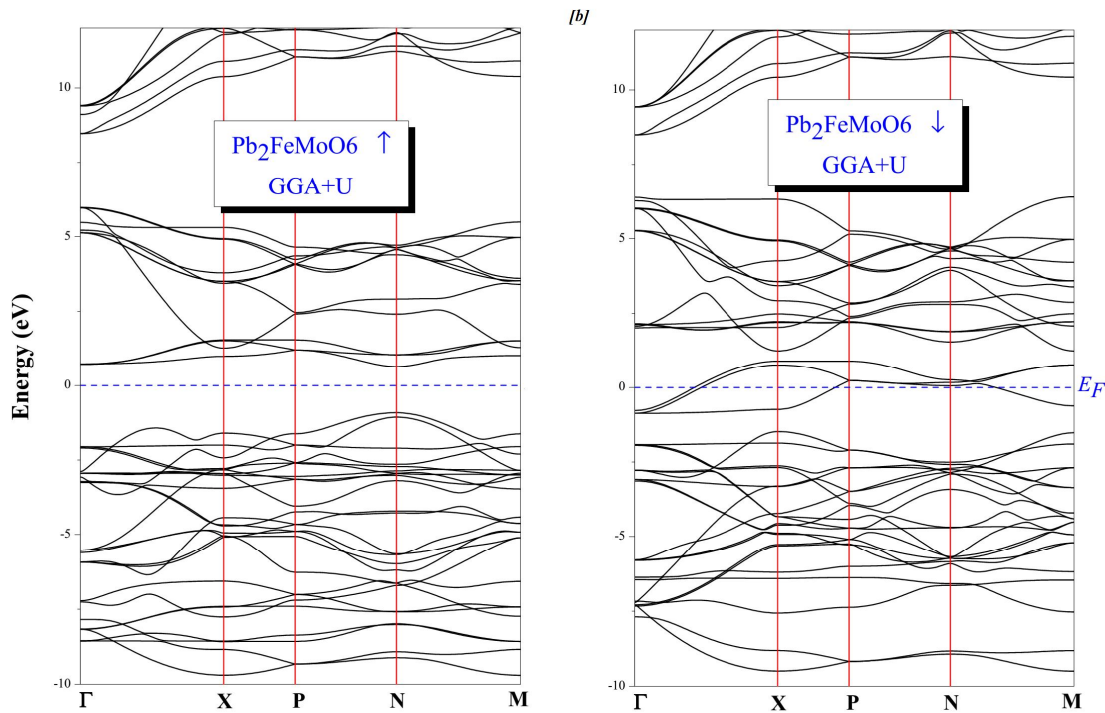


Figure 3-b . Calcul des structures de bandes de spin up et de spin down pour $\text{Pb}_2\text{FeMoO}_6$ le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin avec l'approche GGA + U.

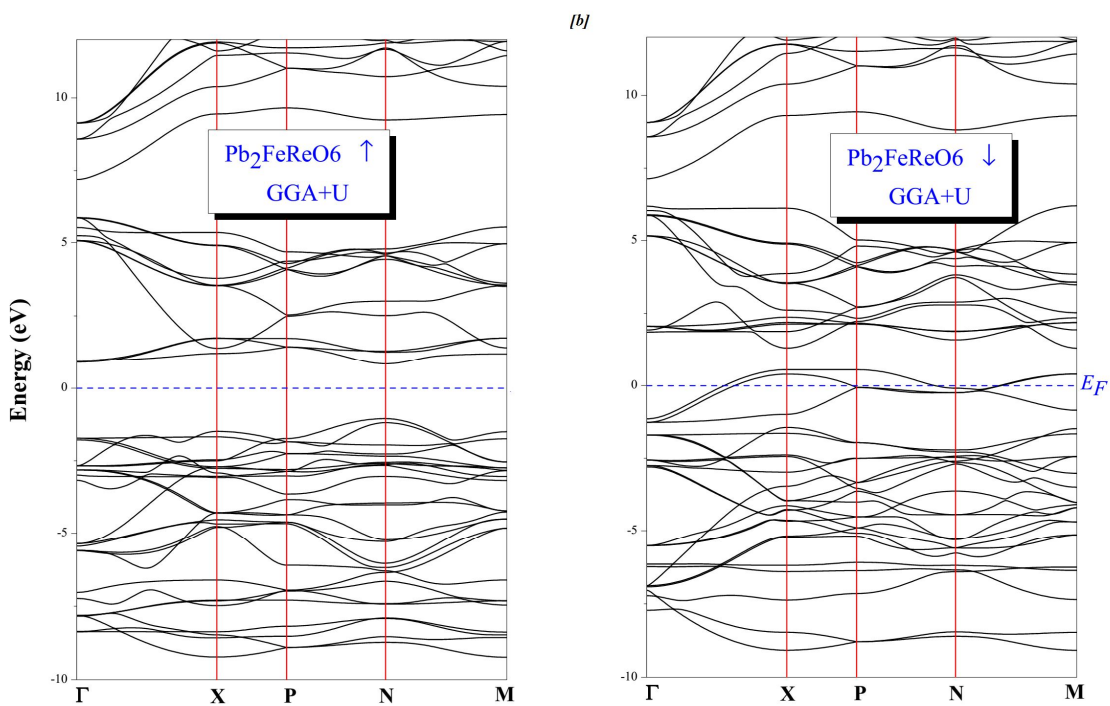


Figure 4-b . Calcul des structures de bandes de spin up et de spin down pour $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin avec l'approche GGA + U.

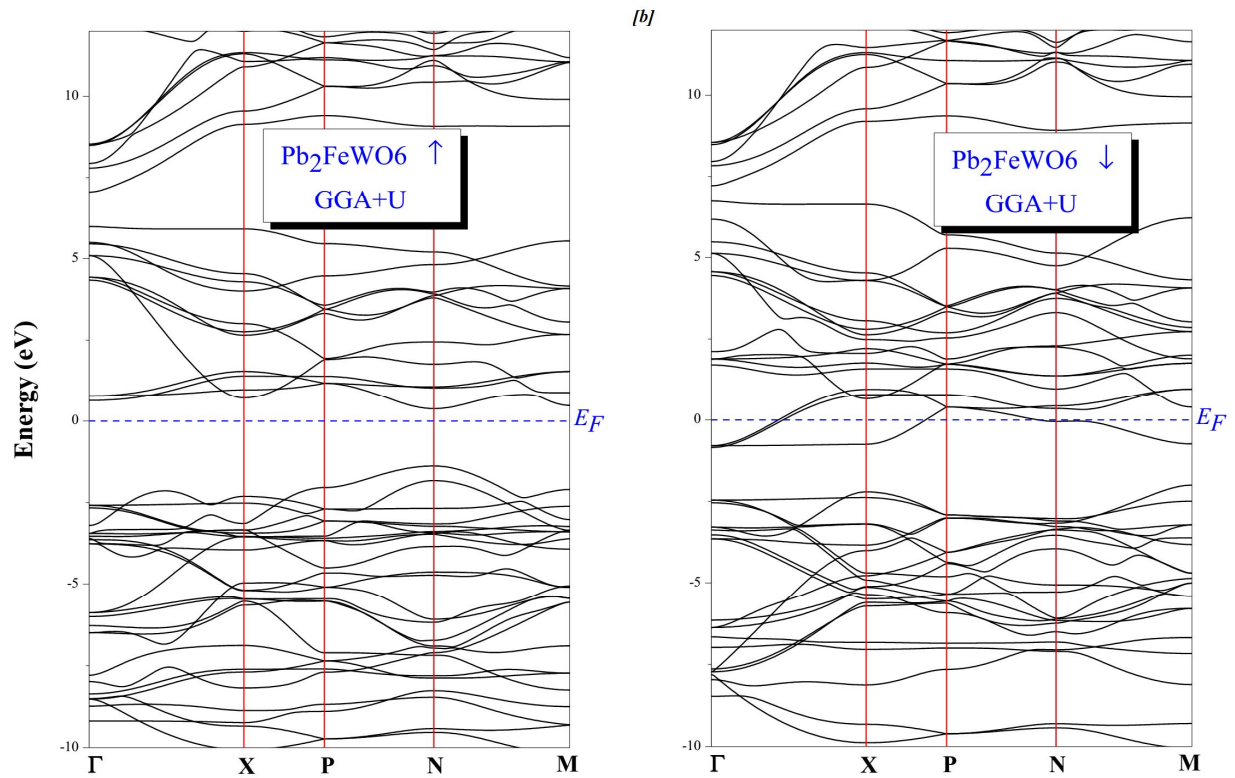


Figure 5-b. Calcul des structures de bandes de spin up et de spin down pour Pb_2FeWO_6 le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin avec l'approche GGA + U.

Les valeurs de l'énergie de gap sont résumées dans le tableau 5. Les résultats calculés ont prouvé que l'approche GGA + U conduisait à une modification significative de la structure de bande par rapport aux résultats conçus de la GGA

Approche et matériaux		Moment magnétique de spin ($\mu_B(\mu_B/Cell)$)					Spin Polarisation ratio (%)
		M_{Fe}	M_M	M_{TOT}	$N(E_F)États/eVEg_{(HM)}$		
Pb_2FeMoO_6	GGA	1.844 ^a	-0.499 ^a	1.302 ^a	-	-	<100%
	GGA+U	4.064 ^a , 3.87 ^b	-0.565 ^a , -0.38 ^b	4.00 ^a	2.714 ↓	1.554 ↑	100%
Pb_2FeReO_6	GGA	3.508 ^a	-0.887 ^a	2.693 ^a	-	-	<100%
	GGA+U	4.128 ^a , 3.929 ^c	-1.203 ^a , -0.831 ^c	3.00 ^a	2.713 ↓	1.875 ↑	100%
Pb_2FeWO_6	GGA	2.306 ^a	-0.356 ^a	2.099 ^a	-	-	<100%
	GGA+U	4.013 ^a	-0.435 ^a	4.00 ^a	2.617 ↓	1.774 ↑	100%

^a : Réf [66], ^b : Réf [22], ^c : Réf [41]

Tableau 5. Moments magnétiques locaux calculés (M_{Fe} , M_{Mo} , M_{Re} et M_W) et totaux (M_{TOT}) ainsi que la bande interdite demi-métallique ($Eg_{(HM)}$) et la polarisation en spin calculée pour les composés Pb_2FeMO_6 ($M = Mo, Re$ et W). D'autres résultats théoriques sont également répertoriés à titre de comparaison

Le caractère HM est dû à la corrélation de double échange de l'hybridation Fe (Mo, Re et W)-*d* et O-*p*. Afin de mieux comprendre la nature des structures de bande électroniques, nous avons calculé les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS, respectivement) pour la direction de spin-up et de spin-down, montré dans les figure. 6, figure. 7 et Figure. 8.

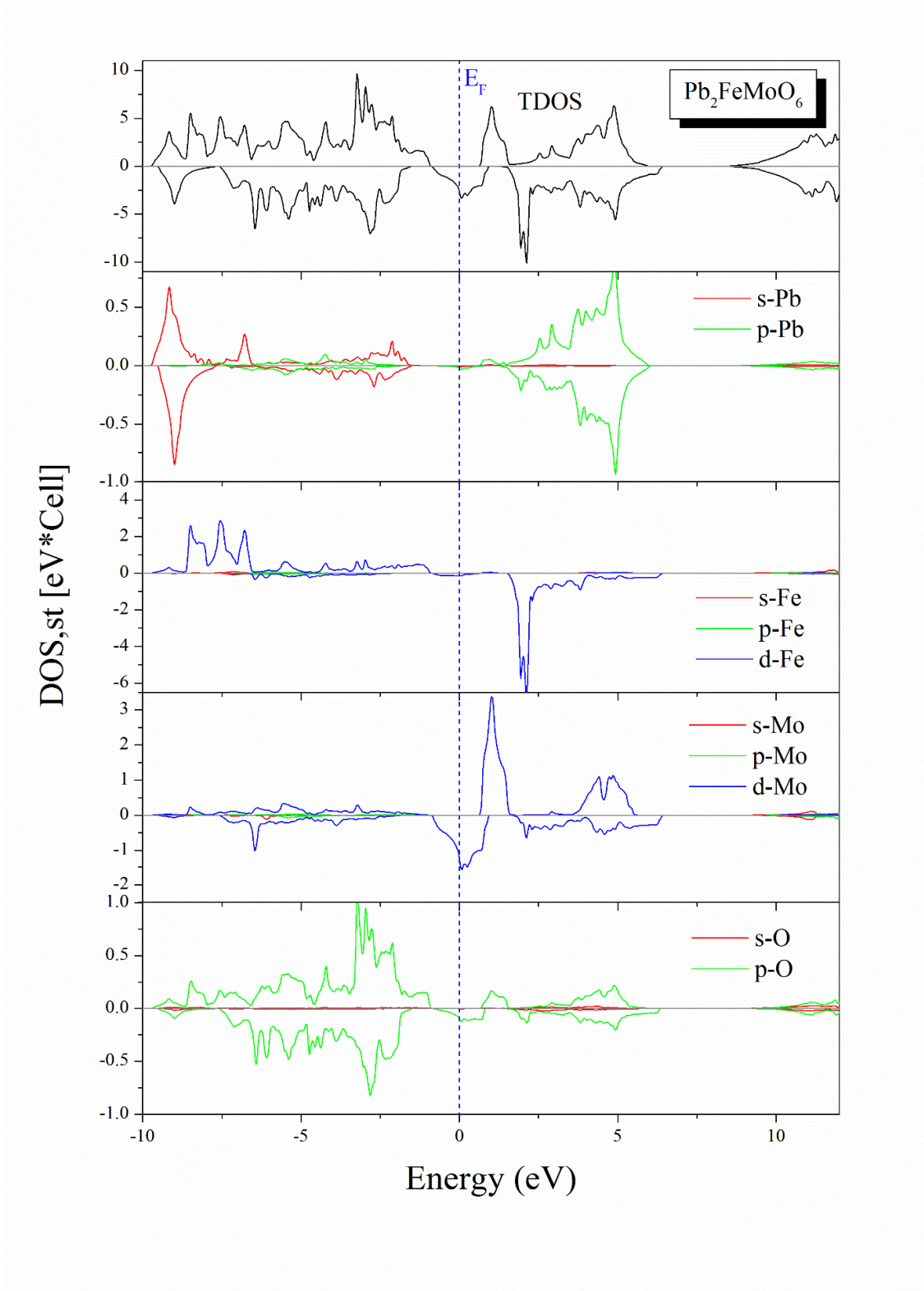


Figure 6 . Densité d'états totaux et partiels calculés (TDOS, PDOS) pour $\text{Pb}_2\text{FeMoO}_6$ avec l'approche GGA + U.

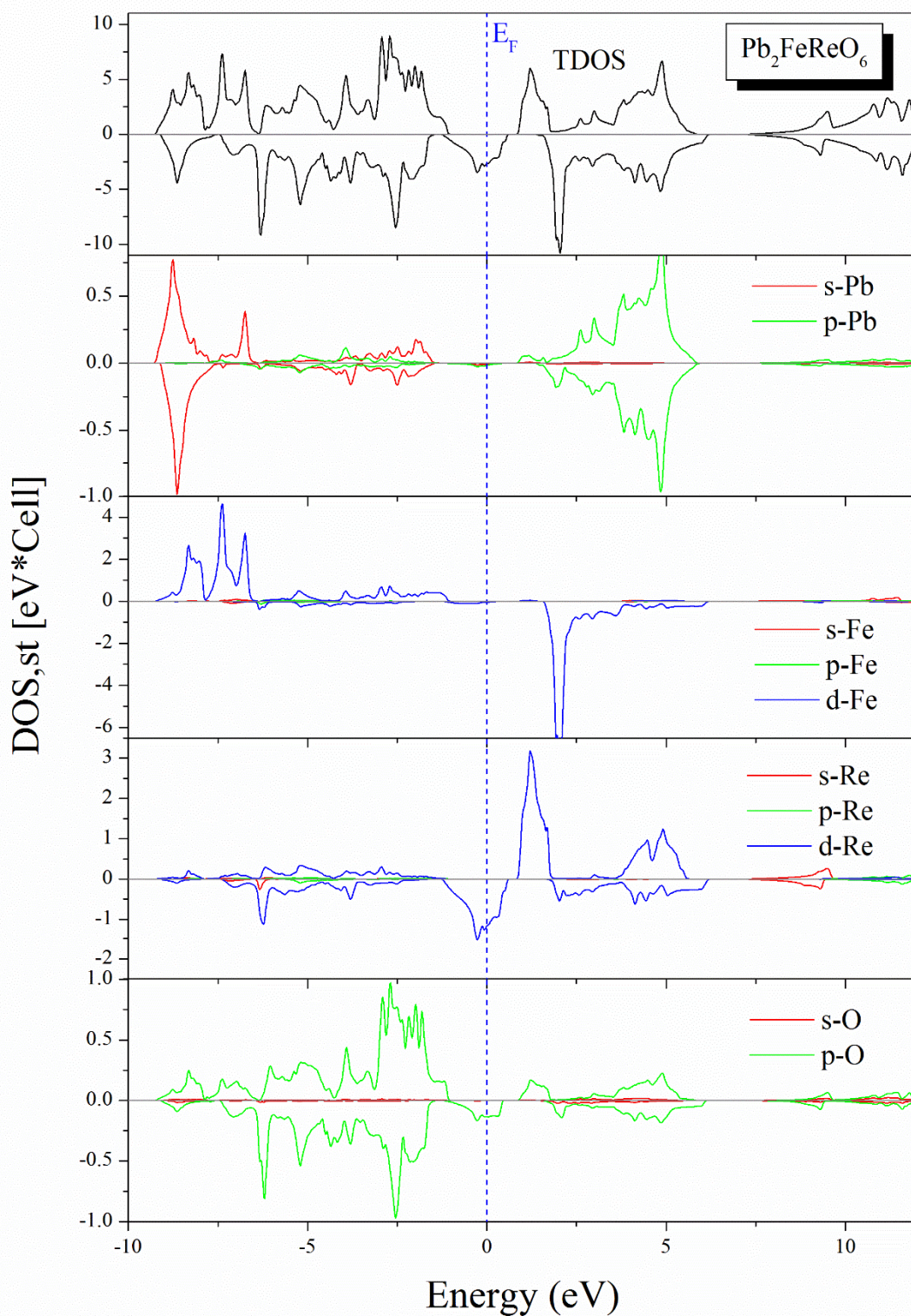


Figure 7 . Densité calculée des états totaux et partiels (TDOS, PDOS) pour $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ avec l'approche GGA + U.

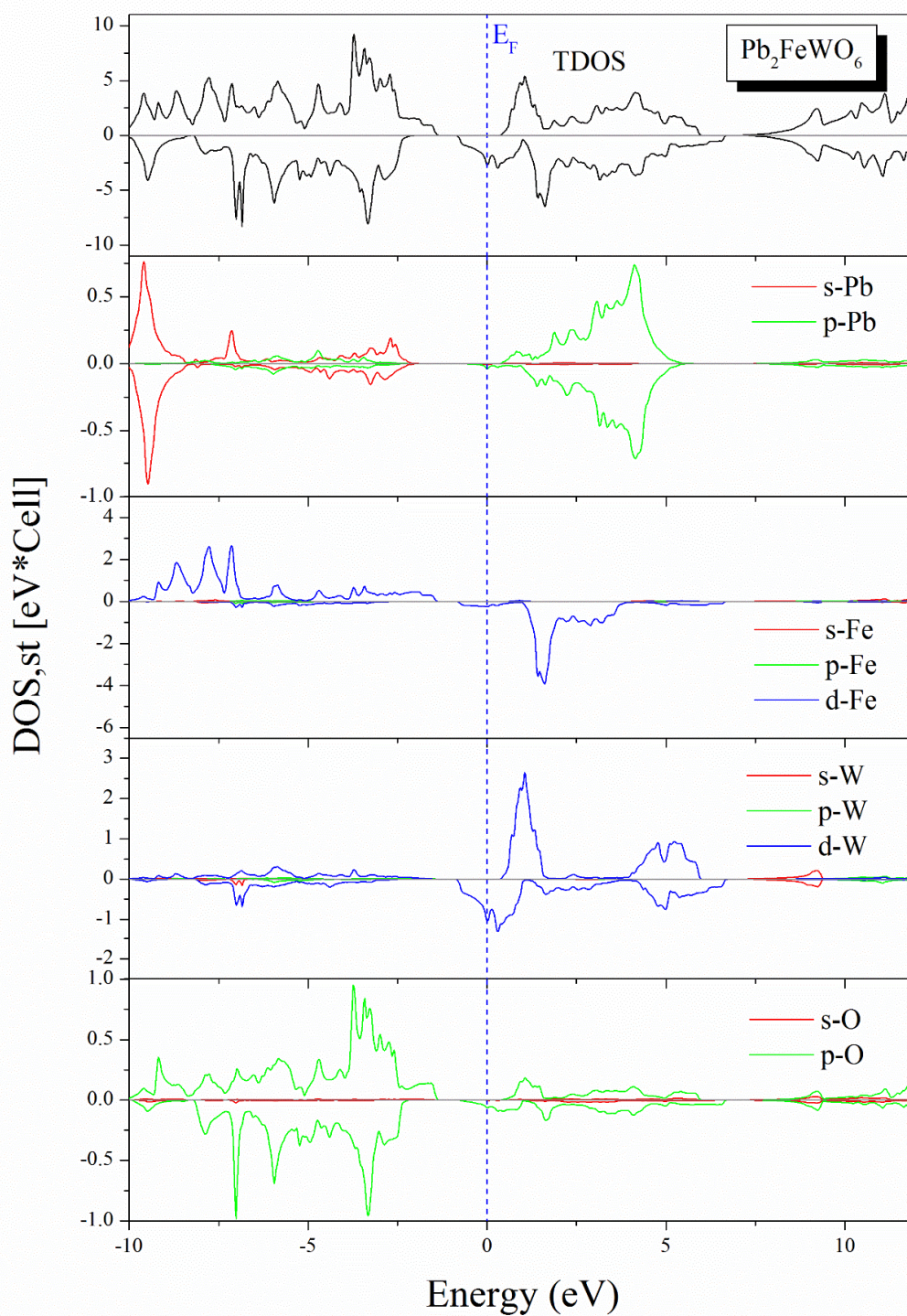


Figure 8. Densité calculée des états totaux et partiels (TDOS, PDOS) pour Pb_2FeWO_6 avec l'approche GGA + U.

Les résultats de TDOS confirment le caractère semi-conducteur pour les spins majoritaires des densités au niveau de Fermi et le caractère métallique pour les spins minoritaires. En outre, à partir des résultats de densité d'états projetés (PDOS), nous pouvons diviser le spectre DOS pour tous nos composés en deux régions principales. La première région située dans bas de la bande de valence est principalement dominée pour les spin-up-down par les états s des atomes de Pb. La région restante présente une hybridation $p-d$ entre l'orbitale d des éléments de métaux de transition (Fe, Mo, Re et W) et l'orbitale p de O. Cette hybridation contribue à former le gap d'énergie et qui est l'origine du (FiM-HM) dans ces composés. Nous informons que nos résultats est bien similaires à celles obtenus dans les travaux réalisés par Yan Zhang [22,41] pour les deux composés Pb_2FeMoO_6 et Pb_2FeReO_6 .

Dans le paragraphe suivant, nous apportons plus de lumière sur les propriétés magnétiques. Les propriétés magnétiques calculées pour l'approche GGA et GGA + U sont listées dans le tableau 5. Les valeurs calculées des moments magnétiques totales pour la GGA + U sont toutes des entiers comme cela est typique pour les matériaux demi-métalliques contrairement aux valeurs obtenues par la GGA. Les moments magnétiques totales calculés pour Pb_2FeMoO_6 , Pb_2FeReO_6 et Pb_2FeWO_6 sont respectivement égale à $4\mu_B$, $3\mu_B$ et $4\mu_B$, respectivement. A partir des résultats des moments locales, il est évident que les propriétés magnétiques sont principalement déterminées par les atomes du Fe, qui contribuent avec un moment magnétique le plus élevé. D'autres résultats théoriques sont également énumérés dans le tableau 5 pour la comparaison. Nos moments magnétiques calculés sont en bon accord avec ceux obtenus d'une autre étude [22,41].

VI.5. Propriétés optiques:

Les propriétés optiques peuvent fournir plus de détails sur la structure électronique. Pour cela, nous avons calculé les fonctions diélectriques complexes et ses dérivées pour les deux directions spin-up (\uparrow) et spin-down (\downarrow). Tous nos composés cristallisent dans une structure tétragonale centrée (BCT) avec un groupe d'espace $I4/m$. Ces symétries permettent de calculer deux composantes non-nulles du tenseur diélectrique $\epsilon^{xx}(\omega)$ et $\epsilon^{zz}(\omega)$ le long des directions de polarisation [100] et [001], respectivement. La partie imaginaire de dispersion de la fonction diélectriques $\epsilon_2^{xx}(\omega)$ et $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ représente l'absorption optique dans le cristal à partir des éléments de matrice d'impulsion entre les états électroniques occupés et inoccupés sur la zone de Brillouin BZ [58], en utilisant les expressions suivantes [59, 60]:

$$\varepsilon_2^{zz}(\omega) = \frac{12}{m\omega^2} \int_{BZ} \sum \frac{|P_{nn'}^z(k)|^2}{\nabla\omega_{nn'}(k)} dS_k$$

$$\varepsilon_2^{xx}(\omega) = \frac{6}{m\omega^2} \int_{BZ} \sum \frac{(|P_{nn'}^x(k)|^2 + |P_{nn'}^y(k)|^2)}{\nabla\omega_{nn'}(k)} dS_k$$

Où (ω) est la fréquence des photons incidents, $P_{nn'}^{x,y,z}(k)$ sont les composantes (x, y et z) des éléments de la matrice dipolaire entre $|nk\rangle$ initial et états finaux $|n'k\rangle$ avec leurs valeurs propres $E_n(k)$ et $E_{n'}(k)$, respectivement, $\omega_{nn'}(k) = E_n(k) - E_{n'}(k)$ et le terme S_k est une surface d'énergie constante ($S_k = \{k; \omega_{nn'}(k) = \omega\}$). La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$ et $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$ peut être déduite de la partie imaginaire $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ en utilisant la relation de Kramer-Kronig [61]:

$$\varepsilon_1^{xx}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2^{xx}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

$$\varepsilon_1^{zz}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2^{zz}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Où P représente la valeur principale de l'intégrale. Une fois que nous avons calculé les parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique, nous pouvons calculer d'autres constantes optiques, comme la réflectivité optique $R(\omega)$, l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption $I(\omega)$ en utilisant les formules suivantes [62-64]:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

Où $\sqrt{\varepsilon(\omega)}$ est la fonction diélectrique complexe définie comme $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$.

$$n = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$I(\omega) = 2\omega \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

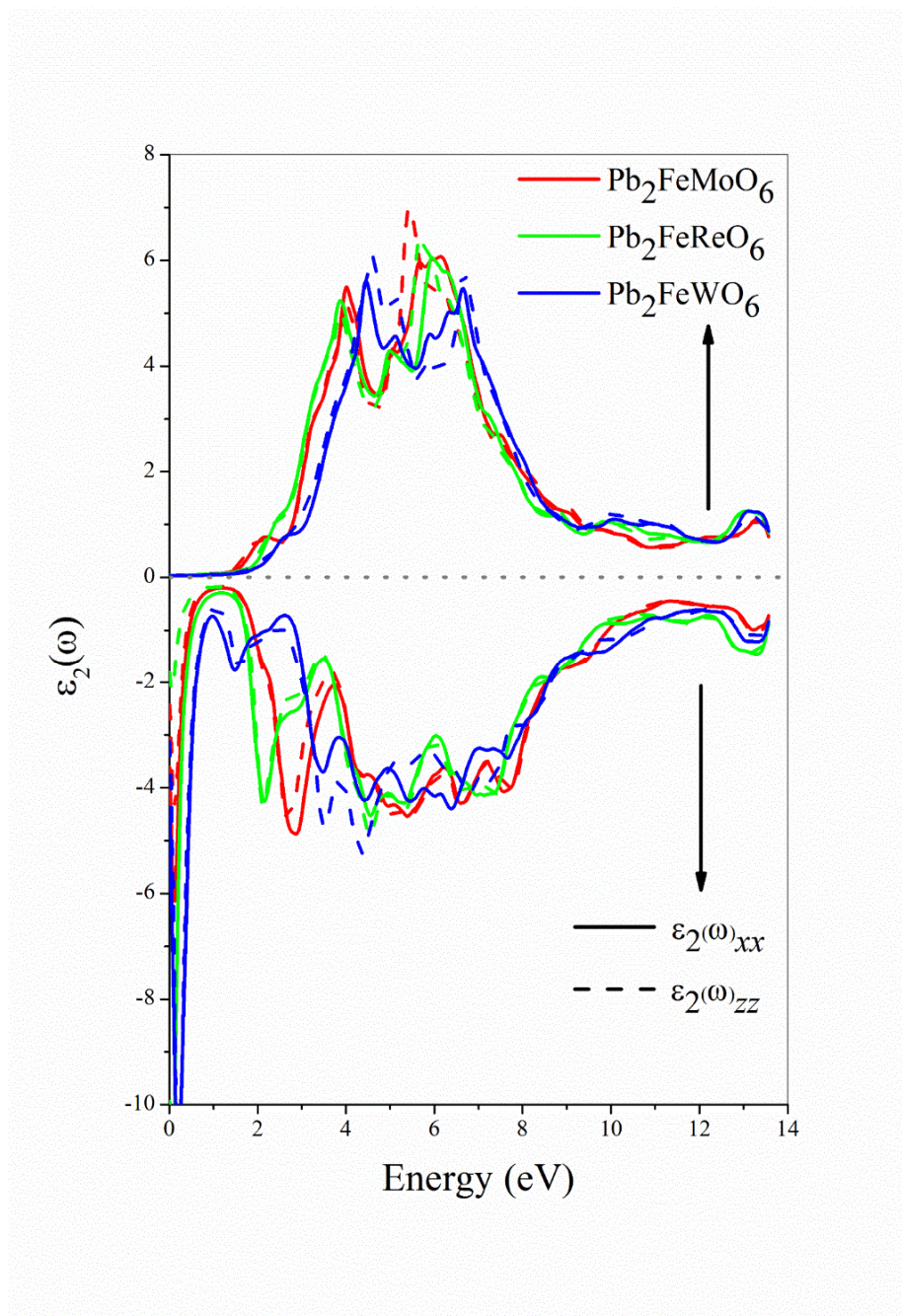


Figure. 9 Les spectres de fonctions diélectriques imaginaires pour Pb_2FeMO_6 ($M = \text{Mo}, \text{Re}$ et W) pour les deux directions de spins calculés avec l'approche GGA + U.

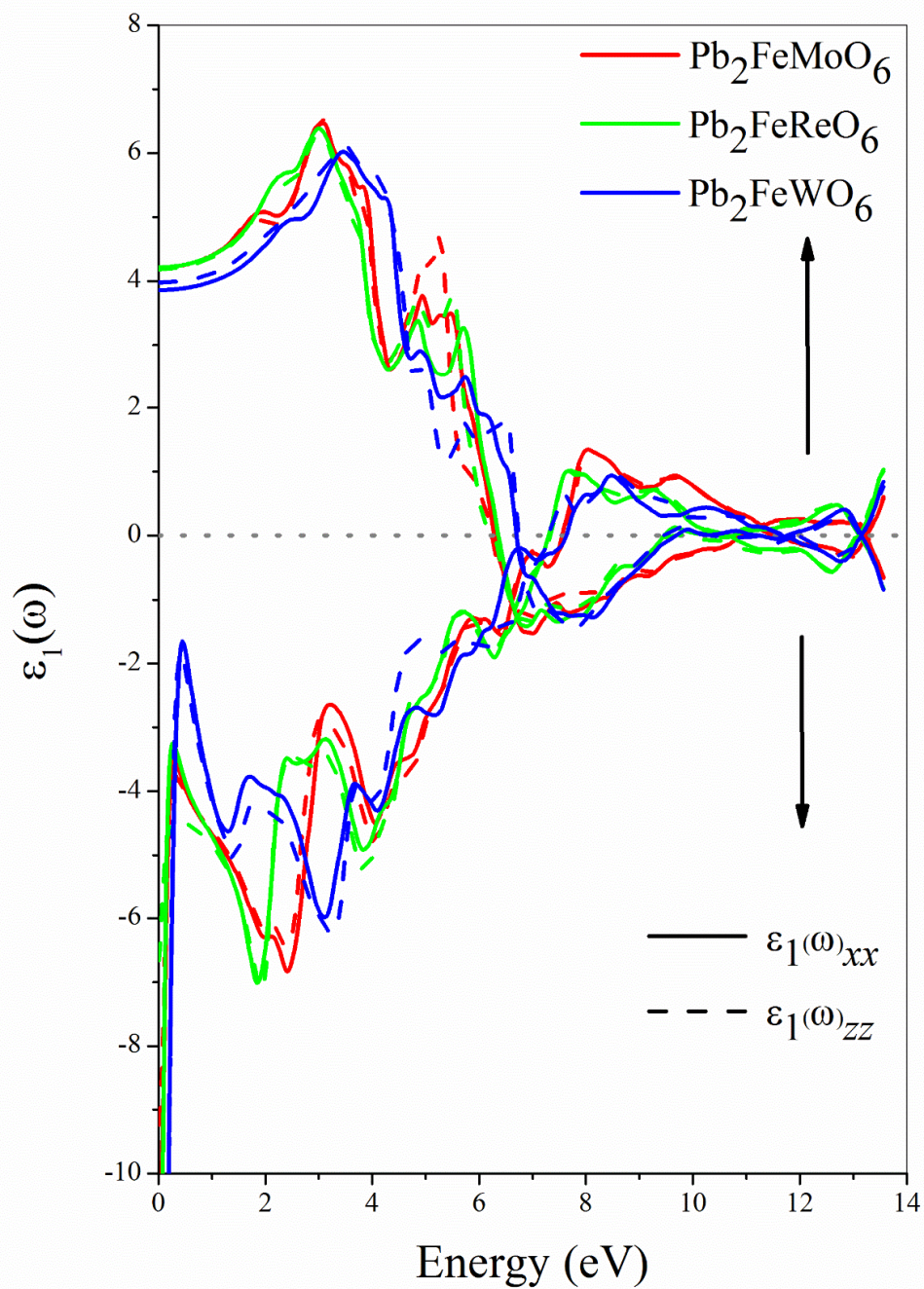


Figure. 10 Les spectres de la fonction diélectrique réelle pour Pb_2FeMO_6 avec (M = Mo, Re et W) pour les deux directions de spins calculés avec l'approche GGA + U.

En **Figure. 9** et **Figure. 10**, nous avons montré les parties imaginaires et réelles calculées de la fonction diélectrique optique pour les composés étudiés en fonction de l'énergie des photons de 0,0 à 14,0 eV. La partie imaginaire montre qu'il existe un espace optique pour le spin up pour tous les trois composés, ce qui confirme notre observation précédente selon laquelle le spin up présente un caractère semi-conducteur. Alors que pour le spin down, il existe une forte augmentation à basse énergie, ce qui est dû aux excitations intra-bande indirectes [65] et confirmant nos résultats antérieurs que le spin-down présente un caractère métallique. Cette découverte confirme notre conclusion précédente selon laquelle ces composés sont des matériaux HM. C'est clair à partir de la **figure. 8**, qu'il y a plusieurs pics apparaît dans la gamme d'énergie de 2 à 8 eV. A partir des analyses, la densité d'états, le pic principal dans la partie imaginaire correspond aux transitions entre les états O-2*p* au niveau de la bande de valence (BV) et Mo-4*d*, (Re,W)-5*d* dans la bande de conduction (BC). D'autre part, en spin-down, les pics correspondent principalement aux transitions de Mo-4*d*, (Re, W) -5*d* à Fe-3*d* ou O-2*p*. Cependant, pour la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$, la constante diélectrique statique calculé $\epsilon_1(0)$ est presque égale à 4. Il est également clair de la **figure. 10** que les changements de signe se produisent dans le $\epsilon_1(\omega)$ à l'énergie du photon ~ 6 eV pour spin-up et $\sim 6,7$ eV pour spin-down, indiquant que ces composés présentent une caractéristique de réflectance métallique pour cette onde électromagnétique incidente et peuvent être utilisés comme une protection contre les radiations dans ces limites d'énergie spécifiques.

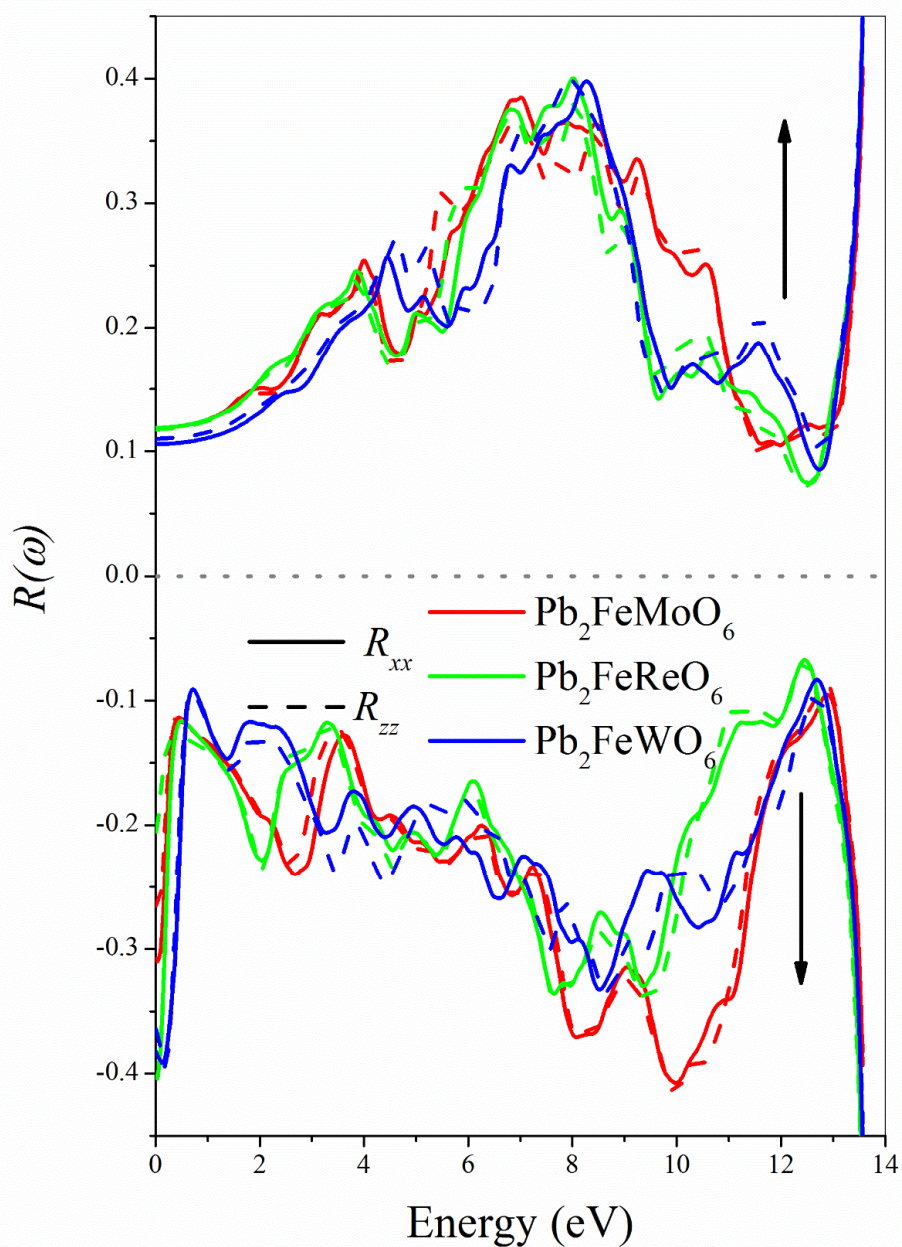


figure. 11 Spectre de réflectivité calculé pour Pb_2FeMO_6 avec ($M = \text{Mo}, \text{Re}$ et W) avec l'approche GGA + U.

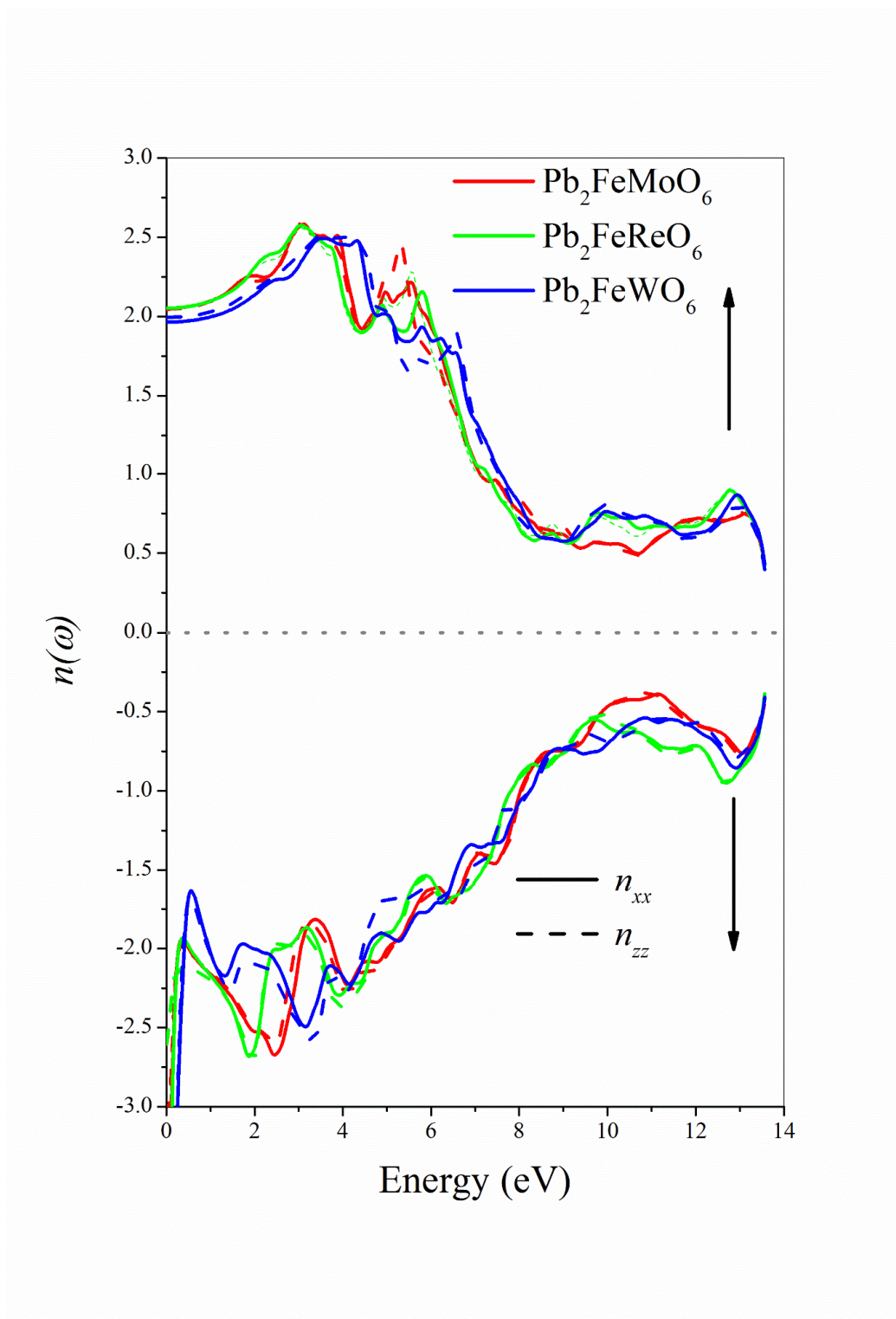


Figure. 12 Indice de réfraction calculé (n) en fonction de l'énergie pour Pb_2FeMO_6 avec ($M = \text{Mo}$, Re et W) avec l'approche $\text{GGA} + \text{U}$.

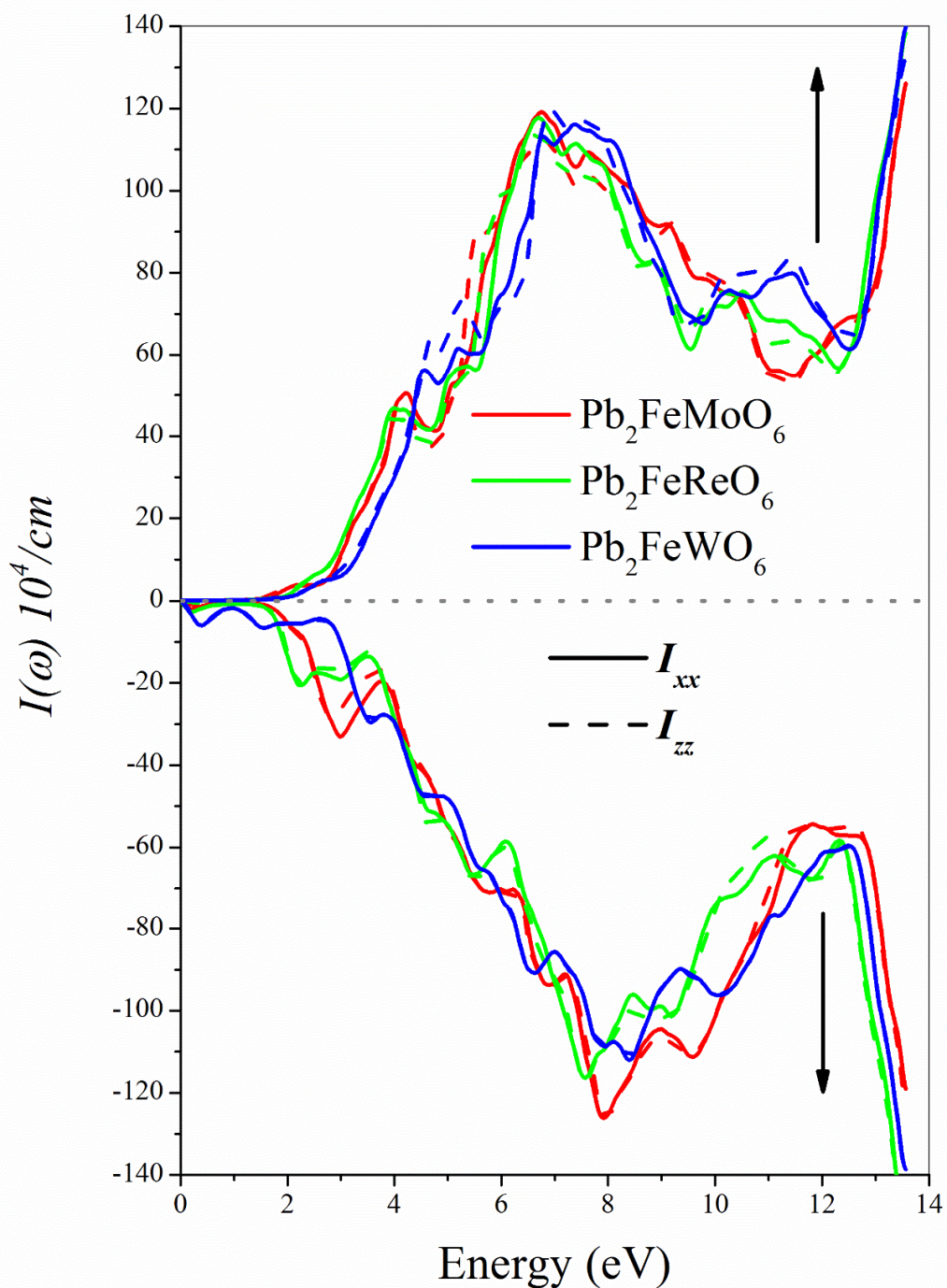


Figure. 13 Calcul des spectres du coefficient d'absorption dans 10^4cm^{-1} pour Pb_2FeMO_6 avec (M = Mo, Re et W) avec l'approche GGA + U.

Le spectre de réflectivité optique $R(\omega)$, l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption $I(\omega)$ sont représentés dans les figures, **Fig. 11**, **Fig. 12** et **Fig. 13**, respectivement. Il est clair que ces résultats sont en accord avec les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique. Il est vu de la **figure. 11** que dans l'intervalle d'énergie de 4 à 10 eV, la réflectivité $R(\omega)$ des composés étudiés montre des pics maximums. La réflectivité maximale pour tous les trois composés se produit lorsque la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ est négative. L'indice de réfraction n calculé (**figure 12**) montre le comportement isotrope de n^{xx} et n^{zz} pour les composés $\text{Pb}_2\text{FeMoO}_6$ et $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$, tandis que pour Pb_2FeWO_6 , les deux composants montrent une anisotropie pour les spin-up et spin-down. L'indice de réfraction statique $n(0)$ obtenu est presque égal à 2 pour le spin-up. Les spectres de coefficient d'absorption $I(\omega)$ (**figure 13**) montrent la valeur maximale (absorption la plus élevée) dans l'énergie comprise entre 7 eV et 8,5 eV. Il est important de souligner selon notre connaissance; il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques sur les propriétés optiques de ces matériaux.

REFERENCE

- [1] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [2] Y.S. Dedkov, U. Rüdiger, G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 064417.
- [3] H.T. Jeng, G.Y. Guo, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 094429
- [4] Ali H. Reshak, Z. Charifi, H. Baaziz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 326 (2013) 210–216
- [5] I. Asfour, H. Rached, S. Benalia, D. Rached, *Journal of Alloys and Compounds* 676 (2016) 440–451
- [6] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, B. Abidri, M. Rabah, N. Benkhattou, S. Bin Omran, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 379 (2015) 84–89
- [7] M. Benkabou, H. Rached, A. Abdellaoui, D. Rached, R. Khenata, M.H. Elahmar, B. Abidri, N. Benkhattou, S. Bin-Omran, *Journal of Alloys and Compounds* 647, (2015), 276–286.
- [8] M.H. Elahmar, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, G. Murtaza, S. Bin Omran, W.K. Ahmed, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 393, (2015), 165–174.
- [9] Huei-Ru Fuh, Yun-Ping Liu, Shao-Hua Chen, Yin-Kuo Wang, *Journal of Alloys and Compounds* 547 (2013) 126–131
- [10] S. Gong, P. Chen, B.G. Liu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 349 (2014) 74–79
- [11] Y.P. Liu, H.R. Fuh, Z.R. Xiao, Y.K. Wang, *Journal of Alloys and Compounds* 586 (2014) 289–294
- [12] Y.P. Liu, H.R. Fuh, Y.K. Wang, *Computational Materials Science* 92 (2014) 63–68
- [13] M. Musa Saad H.-E, *Computational Materials Science* 92 (2014) 298–304
- [14] M. Musa Saad H.-E, Mohamed Anwar K. Abdelhalim, A. El-Taher, *Materials Science in Semiconductor Processing* 34 (2015) 281–290
- [15] A. Souidi, S. Bentata, W. Benstaali, B. Bouadjemi, A. Abbad, T. Lantri, *Materials Science in Semiconductor Processing* 43 (2016) 196–208
- [16] Hongping Li, Shuai Liu, Lin Chen, Changsheng Li, Zhongchang Wang, *Physica E* 69 (2015) 133–137
- [17] Falak Sher, J. Paul Attfield, *Solid State Sci.* 8 (2006) 277–279.
- [18] Benjamin Gray, Ho. Nyung Lee, Jian Liu, J. Chakhalian, W. Freeland, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 013105.
- [19] C.M. Bonilla, D.A. Landinez, J. Arbey, E. Vera Lopez, J. Roa-Rojas, *Physica B: Condensed Matter*, 398 (2007) 208-211
- [20] Sami Vasala, Maarit Karppinen, *Progress in Solid State Chemistry* 43 (2015) 1-36

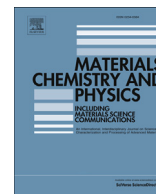
- [21] K. Nishimura, M. Azuma, S. Hirai, M. Takano, Y. Shimakawa, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 5962-5966.
- [22] Yan Zhang, Vincent Ji, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 73 (2012) 1116–1121
- [23] Ali. H. Reshak, *RSC Adv.* 4, (2014) 39565.
- [24] Ali. H. Reshak, *RSC Adv.*4, (2014) 63137.
- [25] H. Rached, D. Rached, S. Benalia, A.H. Reshak, M. Rabah, R. Khenata, S. Bin Omran, *Materials Chemistry and Physics* 143, (2013) 93-108.
- [26] Slater J.C., *Adv. Quant. Chem.*, 1, (1964) 5564.
- [27] Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D. and J. Luitz, WIEN2K, an Augmented Plane Wave +Local orbitals program for calculating crystal properties, ISBN 3-9501031-1-2, (2001).
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, *Comput. Phys. Commun.*, 59, (1990) 399.
- [29] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H Madsen, *Comput. Phys. Commun.*, 147, (2002) 71.
- [30] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, (1964) 864.
- [31] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, (1965) 1133.
- [32] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, (1996) 3865.
- [33] J.P. Perdew, S. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B.*, 54, (1996) 16533.
- [34] Monkhorst H.J. and Pack J.D.; *Phys. Rev. B.*, 13, (1976) 5188-5192.
- [35] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, *Phys Rev B* 43, (1991) 7570.
- [36] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys Rev B* 44, (1991) 943.
- [37] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 48, (1993) 16929.
- [38] M.T. Czyżyk, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14211.
- [39] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 094422.
- [40] B. Balke, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, C. Felser, K. Kobayashi, E. Ikenaga, Jung Jin Kim, S. Ueda, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 104405.
- [41] Yan Zhang, Vincent Ji and Ke-Wei Xu, *Physica B* 407 (2012) 2617–2621.
- [42] F. Mezzadri, D. Delmonte, F. Orlandi, C. Pernechele, G. Calestani, M. Solzi, M. Lantieri, G. Spina, R. Cabassi, F. Bolzoni, M. Fittipaldi, M. Merlini, A. Migliori, P. Manuel and E. Gilioli, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 1533-1542.
- [43] Vladan Stevanović and Stephan Lany, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 115104 – 115115
- [44] Geoffroy Hautier, Shyue Ping Ong, Anubhav Jain, Charles J. Moore, and Gerbrand Ceder, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 155208 – 155225

- [45] M. Jamal, N. Kamali Sarvestani, A. Yazdani and A. H. Reshak, RSC Adv 4 (2014) 57903-57915.
- [46] A. H. Reshak, Morteza Jamal, Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 12252 – 12263.
- [47] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, Proc. Phys. Soc. A 65, 349, (1952).
- [48] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, B.G. Teubner, Leipzig, Berlin, (1928).
- [49] A. Reuss and Z. Angew, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, Math. Mech. 9, 49, (1929).
- [50] Zhi-jian Wu, Er-jun Zhao, Hong-ping Xiang, Xian-feng Hao, Xiao-juan Liu and Jian Meng, Phys. Rev. B76 (2007) 054115 – 054129.
- [51] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals (Oxford University Press, Oxford, 1985).
- [52] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45, 823 (1954).
- [53] Z.E. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 32(2014) 345– 350.
- [54] Philippe Jund, Romain Viennois, Xiaoma Tao, Kinga Niedziolka, and Jean-Claude Tédénac, Phys. Rev. B 85 (2012) 224105.
- [55] Yongjun Tian, Bo Xu, Zhisheng Zhao, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 33 (2012) 93–106.
- [56] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids., 24 (1963) 909.
- [57] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga (McGraw-Hill, New York, 1973).
- [58] Z.E. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached and M.S. Aida, Journal of Electronic Materials 45 (2016) 5082.
- [59] A.H. Reshak, S. Auluck, Phys Rev B 68 (2003) 245113.
- [60] A.H. Reshak, Wilayat Khan, Journal of Alloys and Compounds 592 (2014) 92–99.
- [61] F. Wooten, “Optical Properties of Solids” (Academic Press, New York, 1972).
- [62] P. Ravindran, A. Delin, B. Johansson, and O. Eriksson, Phys Rev B 59 (1999) 1776.
- [63] Ali Hussain Reshak and S. Auluck, Phys Rev B 68 (2003) 245113.
- [64] A.H. Reshak and Saleem Ayaz Khan, Computational Materials Science 78 (2013) 91–97.
- [65] Wilayat Khan, A.H. Reshak, Khairul Rafezi Ahmad, Z.A. Alahmed, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 369 (2014) 234–242
- [66] H. Rached, S. Bendaoudia, D. Rached. Materials Chemistry and Physics 193 (2017) 453-469

CONCLUSION
GENERALE

CONCLUSION:

Dans le présent travail, nous avons présenté une étude détaillée sur la stabilité magnétique, les propriétés mécaniques, électroniques et optiques des oxydes de Pérovskite à base de fer Pb_2FeMO_6 ($M = \text{Mo}, \text{Re}$ et W). Cette étude est réalisée au moyen d'une des méthodes *ab-initio* dite la méthode des ondes plane augmentée et linéarisée FP-LAPW, qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange-corrélation (XC) des électrons est calculée avec l'approximation du gradient généralisée en choisissant la version établie par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). Les propriétés à l'état d'équilibre pour différentes configurations magnétiques (ferromagnétique (FM), ferrimagnétique (FiM) et antiferromagnétique (AFM)) ont été calculées et comparées à d'autres travaux. Pour déterminer la stabilité thermodynamique, nous avons calculé les enthalpies de formation pour les composés étudiés. Les résultats montrent que les composés examinés sont assez stables même à des températures élevées. Les constantes élastiques indépendantes sont calculées, ce qui donne les propriétés mécaniques associées, y compris module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), module de Young (E), coefficient de Poisson (ν) et la température de Debye ainsi que la dureté Vickers (H_v). Le calcul de la structure électronique révèle le caractère ferrimagnétique demi-métallique (FiM-HM) pour les trois composés double pérovskite. Enfin, les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité optique et le coefficient d'absorption ont été calculées et discutées en détail. À notre connaissance, il n'y a aucun rapport dans la littérature sur les propriétés mécaniques et optiques pour les composés étudiés afin de comparer nos résultats. Par conséquent, le présent travail est la première prédiction théorique.



Investigation of Iron-based double perovskite oxides on the magnetic phase stability, mechanical, electronic and optical properties via first-principles calculation



H. Rached ^{a, b, *}, S. Bendaoudia ^a, D. Rached ^{a, **}

^a Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Faculté des Sciences Exactes, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès, 22000, Algeria

^b Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes et Informatique, Université Hassiba BenBouali de Chlef, Chlef, 02000, Algeria

HIGHLIGHTS

- Based on the DFT calculation, the Pb_2FeMO_6 ($M = Mo, Re$ and W) compounds have been investigated.
- The ground-state properties are predicted.
- The mechanical properties reveals that these compounds are stable against any elastic deformations.
- The electronic structures reveals the half-metallic ferrimagnets (FiM-HM) for all investigated compounds.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 December 2016

Received in revised form

21 February 2017

Accepted 6 March 2017

Keywords:

First-principle calculation

Oxide materials

Magnetic materials

Double perovskite

Spintronic application

ABSTRACT

The main goal of the present work is to obtain report on the magnetic phase stability, mechanical, electronic and optical properties of double perovskite oxides Pb_2FeMO_6 ($M = Mo, Re$ and W) by employing the *ab-initio* plane-wave method, based on the density functional theory (DFT). The exchange-correlation (XC) energy of electrons was treated using the Perdew–Burke–Ernzerhof parametrization. The ground-state electronic properties for different magnetic configurations were calculated. The formation enthalpies has been evaluated in order to determinate the stability of our compounds. The independent elastic constants and the related mechanical properties are investigated. The electronic structure calculation reveal the half-metallic ferrimagnets (FiM-HM) for all investigated compounds. The optical constants as the dielectric function, refractive index, optical reflectivity and absorption coefficient were calculated and discussed in detail. Therefore, our compounds are identified as potential candidates for spintronic applications and high performance electronic devices.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

High Curie temperatures, high magnetic moments, and large spin polarization at Fermi energy E_F are indeed the most important properties which have attracted a lot of attention from scientific community in order to create spintronic device with materials exhibiting all these remarkable properties. A typical example of these materials are the half-metallic (HM) magnetic materials, they

have been characterized by the coexistence of metallic behavior for one spin direction and insulating behavior for the opposite spin direction. After the discovery of the first Half-metallic ferromagnetic (HMF) compound in 1983 by de Groot et al. [1], a lot of other materials have also been theoretically predicted in many systems include spinel Fe_3O_4 [2,3], Heusler alloys [4–8] and double perovskite [9–16]. Double perovskite become one of the important materials due to their application in several research topics, such as in magnetic memory components, single-spin electron sources and high efficiency magnetic sensors [17–19]. The double perovskite compounds are usually described by the chemical formula “ $A_2BB'O_6$ ”, where A is an alkaline-earth or rare-earth ion, B and B' are different transition metals [20]. These compounds can exhibit a large variety of crystal structure with different space groups, which the most common systems are ($Fm-3m$), ($R-3$), ($I4/m$), ($I2/m$) and

* Corresponding author. Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Faculté des Sciences Exactes, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès, 22000, Algeria.

** Corresponding author.

E-mail addresses: habib_rached@yahoo.fr (H. Rached), rachdj@yahoo.fr (D. Rached).

($P2_1/n$) [20]. The ordered double perovskite Pb_2FeReO_6 was synthesized in 2009 by Nishimura et al. [21], who reported that this compound crystallizes in body-centered tetragonal (BCT) structure with a space group of $I4/m$ and the lattice constants of $a = b = 5.62 \text{ \AA}$ and $c = 7.95 \text{ \AA}$. Similar to Pb_2FeReO_6 the favorable crystal structure of Pb_2FeMoO_6 is body-centered tetragonal (BCT) structure with the lattice constants $a = b = 5.60 \text{ \AA}$ and $c = 7.94 \text{ \AA}$ [22].

In this paper we present a systematic study of structural stabilities, mechanical, electronic and magnetic properties of the double perovskite compounds Pb_2FeMO_6 ($M = Mo, Re$ and W) by employing the *ab-initio* calculation using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, based on the most accurate method for the computation of the electronic structure of solids which is the density functional theory (DFT) [23–25]. The aim of the present paper is to give information on the uninvestigated properties of these compounds, which have not been recognized to date.

2. Computational methods

All calculations of this present work are carried out by means of the first-principles full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method [26], implemented in Wien2k code [27–29], which is a quantum mechanics program that can calculate the ground state energies of atomic systems based on density functional theory (DFT) [30,31]. The exchange-correlation (XC) potentials are considered by Perdew-Burke-Ernzerhof parameterization of the generalized gradient approximations (GGA-PBE) [32,33]. The parameter $R_{MT}K_{max}$, which represent the plane wave cut-off set to 8 for all our calculations. The muffin-tin radii (MT) were chosen as 2.5, 1.84, 1.98 and 1.59 Bohr for $Pb, Fe, M = (Mo, Re$ and $W)$ and O atoms respectively. Within the spheres, the charge density and potential are expanded in terms of crystal harmonics up to angular momenta $L = 10$ and in the interstitial region a plane wave is used. The G_{max} parameter, which define in charge density Fourier expansion the magnitude of largest vector is set to 14. The Monkhorst-Pack method in the Brillouin zone for our compounds are performed with 2000 special k -points [34]. To set up the separation of valence and core states, the cut-off energy was chosen as -7 Ry . During the self-consistency cycles we select the charge convergence as 0.0001e.

For the localized electron states such as $4d$ orbitals of the Mo atom and $5d$ orbitals of (W and Re) atoms for which the self-interaction is particularly large, we have also chosen the GGA+U method [35–37], to reproduces the relative energetics, magnetic ground states, and electronic structure for our systems in which GGA fails. Around-the-mean-field (AMF) [38] version was employed for the GGA+U method, we have taken the effective on site Coulomb exchange correlations $U_{eff} = U - J$ (U and J are the Coulomb and exchange parameters, respectively). The value of J was fixed to 0 eV, hence U_{eff} was equal to U in our calculations. For transition metals the U values are lies between 2 and 6 eV [39,40], so for the present work the values were chosen to be 5 eV for $Fe-3d$ and 2 eV for $Mo-4d$ and (Re, W)- $5d$. The DFT method which has proven to be one of the most accurate methods for the computation of the electronic structure of solids [23,24,66–69].

3. The ground-state properties and phase stability

Pb_2FeMO_6 is a double perovskite seems to be characterized by rock-salt Fe and M (Mo, Re and W) site cation ordering within the $Fm3m$ space group [42]. But, after comparing the calculated total energies for various probable type structure for these ordering double perovskite compounds (monoclinic, orthorhombic,

Table 1

The crystallographic characteristics as well as the atomic positions for Pb_2FeMO_6 ($M = Mo, Re$ and W) compounds.

	Atom	Site	x	y	z
Pb_2FeMO_6	Pb	4d	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{4}$
($M = Mo, Re$ and W)	Fe	2a	0	0	0
$I4/m$	M	2b	0	0	$\frac{1}{2}$
$Z = 2$	O_1	4e	0	0	O_{1z}
	O_2	8h	O_{2x}	O_{2y}	0

tetragonal and cubic), we found that the favorable type structure is body-centered tetragonal within the $I4/m$ space group and their crystallographic characteristics which are summarized in Table 1. Fig. 1, show a representation of the crystal structure of the considered compounds for this work.

Before calculating the equilibrium ground states of our compounds, we calculated their relaxed structures in order to determine the internal parameters of the O-atoms for different magnetic configurations (ferromagnetic (FM), ferrimagnetic (FiM) and antiferromagnetic (AFM) phases), which the latter are reported in Fig. 2. The final internal parameter of the O-atoms are shown in Table 2. The calculated equilibrium lattice parameters obtained from GGA and GGA+U calculations are given also in Table 2, along with the experimental and other theoretical results. We conclude that our results are in excellent agreement with that obtained from other study [21,22,41]. We can note from the results that our compounds have the highly lattice parameters in the (AFM) phases. So as to calculate the stability of our compounds, with the purpose of understanding the thermodynamic behavior of the corresponding materials. The best indicator of the stability of materials is their enthalpy of formation. The enthalpy of formation of both compounds is calculated using the following equation [43,44]:

$$\Delta H_f(Pb_2FeMO_6) = E_{tot}(Pb_2FeMO_6) - Z(2E(Pb) + E(Fe) + E(M) + 3E(O_2)) \quad (1)$$

where $\Delta H_f(Pb_2FeMO_6)$ is the formation enthalpy of Pb_2FeMO_6 with ($M = Mo, Re$ and W), E_{tot} is the total energy per unit cell of the bulk compounds, $E(X = Pb, Fe$ and $M)$, it represents the total energy per atom of the element X in pure solid state, $E(O_2)$ is the total energies

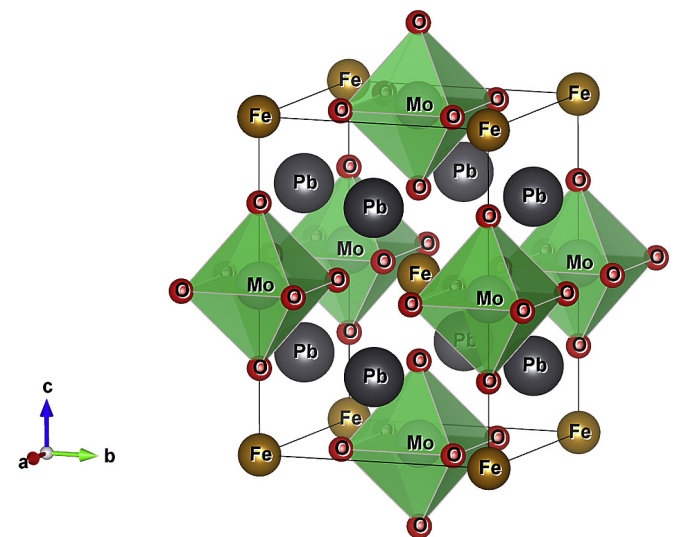


Fig. 1. A view of the crystal structure of the double perovskite Pb_2FeMoO_6 with six MoO_6 octahedron site.

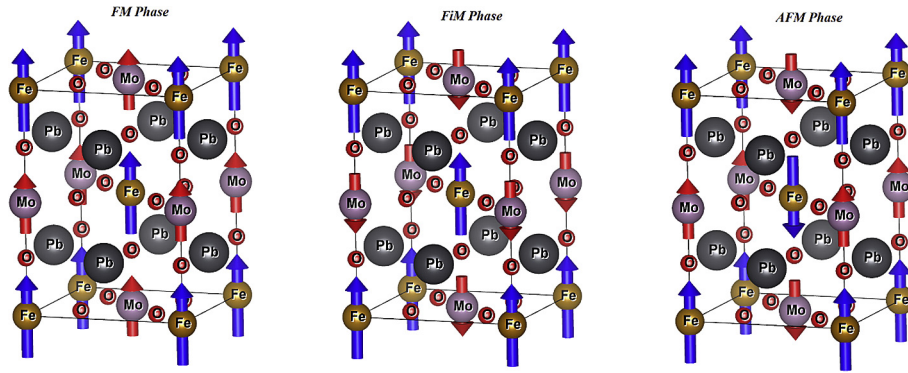


Fig. 2. The ferromagnetic, ferrimagnetic and anti-ferromagnetic ordering configurations for our work. Arrows indicate magnetic moment orientations on Fe and Mo atoms.

Table 2

Calculated structural parameters of relaxed structures, enthalpy of formation and energy differences between FiM and (FM, AFM) states along with other experimental and theoretical results for Pb_2FeMO_6 ($M = Mo, Re$ and W) compounds.

	Pb_2FeMoO_6			Pb_2FeReO_6			Pb_2FeWO_6		
	FM	FiM	AFM	FM	FiM	AFM	FM	FiM	AFM
a_0 (Å)	5.538 ^a	5.564 ^a , 5.543 ^b , 5.60 ^c	5.685 ^a	5.539 ^a	5.642 ^a , 5.642 ^b , 5.62 ^c , 5.59 ^d	5.626 ^a	5.545 ^a	5.536 ^a , 5.676 ^b	5.710 ^a
c_0 (Å)	7.819 ^a	7.747 ^a , 7.882 ^b , 7.94 ^c	8.051 ^a	7.777 ^a	7.922 ^a , 8.0 ^b , 7.95 ^c , 7.93 ^d	8.2271 ^a	7.825 ^a	7.851 ^a , 7.740 ^b	8.065 ^a
O_{1z}	0.2551(3) ^a	0.2708(7) ^a	0.2578(2) ^a	0.2582(5) ^a	0.2572(7) ^a	0.2606(9) ^a	0.2560(3) ^a	0.2526(7) ^a	0.2583(9) ^a
O_{2x}	0.2429(3) ^a	0.2529(3) ^a	0.2428(1) ^a	0.2443(3) ^a	0.2420(4) ^a	0.2439(5) ^a	0.2424(2) ^a	0.2411(9) ^a	0.2407(9) ^a
O_{2y}	0.2429(4) ^a	0.2529(3) ^a	0.2428(1) ^a	0.2443(3) ^a	0.2420(4) ^a	0.2427(3) ^a	0.2424(2) ^a	0.2411(9) ^a	0.2409(6) ^a
ΔH_f (KJ mol ⁻¹)	-849.8714 ^a			-240.3063 ^a			-64.1434 ^a		
$\Delta E_{(FiM-FM)}$ (eV)	-0.1153 ^a			-0.6896 ^a			-0.0469 ^a		
$\Delta E_{(FiM-AFM)}$ (eV)	-0.5713 ^a			-0.2677 ^a			-0.7323 ^a		

^a Present work with GGA.
^b Present work with GGA+U.
^c Ref [21].
^d Ref [41].
^e Ref [22].

per O_2 molecule, and finally Z is the total number of compound formula contains in crystal ($Z = 2$). The calculated formation enthalpies of our compounds are regrouped in Table 2. To the best of our knowledge, the formation enthalpy has not been measured or calculated yet for these compounds, hence our result maybe considered as a quantitative theoretical prediction. From these results, it is obvious that the calculated formation enthalpies are more negative, which indicates that the examined compounds are quite stable even at high temperatures. Also, we can observe that the most negative formation enthalpy is that of the Pb_2FeMoO_6 compound, which reveal that this compound is more energetically stable than the other compounds. We have also calculated the energy difference for various magnetic configuration, in order to determinate the magnetic stabilities. From the energy difference ($\Delta E_{(FiM-FM)}$ and $\Delta E_{(FiM-AFM)}$), it is remarkable to note that the (FiM) state are more stable than the (FM and AFM) states for all our compounds.

4. Mechanical properties and debye temperature

4.1. Elastic properties

First we have calculated in this section the elastic constants described by six independent constants for tetragonal symmetry, namely; C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} and C_{66} . These constants determine the response of the crystal to external forces characterized by the elastic modulus as the bulk modulus, Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio, and play an important rule in determining different properties such as stability, stiffness, hardness, type of bonds and brittle (ductility) of the materials [45,46].

The elastic constants are derived by means of a Taylor expansion

of the total energy $E(V, \epsilon_i)$ of the system with respect to the strain tensor, ϵ_i [46]:

$$E(V, \epsilon_i) = E_0(V_0, 0) + V_0 \left(\sum_i \tau_i \xi_i \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij} \xi_i \xi_j \epsilon_i \epsilon_j \right) + O(\epsilon^3) \quad (2)$$

E_0 and V_0 are the energy and the volume of unstrained tetragonal system respectively. The factor ξ_i , takes the value 1 if the index i is equal to 1, 2 or 3 and the value 2 if it is equal to 4, 5 or 6. In the above equation τ_i are related to the strain on the crystal.

The elastic constants of our compounds are calculated by using Tetra-elastic package [46] at their equilibrium lattice constants from previous section. For our materials, the total energy from Equation (2) is modified by applying six distortions described as follows:

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1 + \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$D_2 = \begin{pmatrix} 1 + \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1 + \epsilon)^2} \end{pmatrix} \quad (4)$$

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \varepsilon \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$D_4 = \begin{pmatrix} \left(\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$D_5 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \varepsilon \\ 0 & 1 & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon & 1 + \varepsilon^2 \end{pmatrix} \quad (7)$$

$$D_6 = \begin{pmatrix} (1 + \varepsilon^2)^{\frac{1}{2}} & \varepsilon & 0 \\ \varepsilon & (1 + \varepsilon^2)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

The energy for these distortions can be obtained as:

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \left((C_{11} + C_{12})\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3) \right) \quad (9)$$

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\frac{C_{33}}{2}\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3) \right) \quad (10)$$

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \left(C_{zz}\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3) \right) \quad (11)$$

with

$$C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (11a)$$

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \left((C_{11} - C_{12})\varepsilon^2 + O(\varepsilon^4) \right) \quad (12)$$

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \left(4(C_{44})\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3) \right) \quad (13)$$

and

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \left(2(C_{66})\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3) \right) \quad (14)$$

respectively.

We have also calculate the Bulk modulus B, shear modulus G, Young's modulus E and Poisson's ratio ν , which are the elastic moduli for the polycrystalline species, using the standard relations from Voigt–Reuss–Hill (VRH) approximation [47–49]. For the considered tetragonal systems the formulas of elastic moduli are as follows [50]:

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (15)$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (16)$$

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (17)$$

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad (18)$$

$$G_V = \frac{1}{30} (M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}) \quad (19)$$

$$G_R = \left(\frac{15}{\left[\left(\frac{18B_V}{C^2} \right) + \left(\frac{6}{C_{11}-C_{12}} \right) + \left(\frac{6}{C_{44}} \right) + \left(\frac{3}{C_{66}} \right) \right]} \right) \quad (20)$$

$$G = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (21)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (22)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (23)$$

In the above equations, the subscript V denotes the Voigt bound and R denotes the Reuss bound. The mechanical stability criteria are written in terms of elastic constants as [51]:

$$\begin{cases} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ (C_{11} - C_{12}) > 0 \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \\ [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0 \end{cases} \quad (24)$$

The results of elastic constants and elastic moduli obtained from GGA calculations are shown in Table 3. According to the mechanical stability criteria, we remark that the calculated elastic constants completely satisfy the criteria, which suggesting that all our compounds are stable against any elastic deformations. Meanwhile, the current results of the elastic constants shows that C_{11} is larger than C_{33} for $\text{Pb}_2\text{FeMo}(\text{Re})\text{O}_6$ compounds, which reveals that the compression along the a and b -axes are more difficult than that along the c -axis, contrary to the results of Pb_2FeWO_6 compounds, we observe that the a and b -axes are more compressible than the c -axis. We can explain these result in terms of the existence of strong

Table 3

Calculated elastic constants (C_{ij}) (in GPa), elastic modulus (B_0 , G and E) (in GPa), Poisson' ratio (ν), B/G ratio, shear anisotropic factor for the two different shear planes (A_1 and A_2), Cauchy pressure and Vickers hardness (H_V) (in GPa) for Pb_2FeMO_6 ($M = \text{Mo}, \text{Re}$ and W) compounds.

	$\text{Pb}_2\text{FeMoO}_6$	$\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$	Pb_2FeWO_6
C_{11} (GPa)	248.98	228.70	199.30
C_{33} (GPa)	173.65	211.20	212.39
C_{44} (GPa)	67.08	71.01	70.99
C_{66} (GPa)	72.73	56.67	47.53
C_{12} (GPa)	121.71	115.84	96.64
C_{13} (GPa)	110.51	113.08	144.33
B_0 (GPa)	188.87	174.02	196.30
G (GPa)	62.11	61.01	48.76
E (GPa)	168.06	163.88	135.10
B/G	3.041	2.852	4.025
ν	0.351	0.343	0.385
A_1	1.33	1.33	2.31
A_2	1.14	1.01	0.92
p_x^{Cauchy}	43.43	42.07	73.34
p_z^{Cauchy}	48.98	59.17	49.11
H_V (GPa)	4.83	5.13	2.96

covalent bonding in the [100] and [001] direction for $\text{Pb}_2\text{FeMo}(\text{Re})\text{O}_6$ and Pb_2FeWO_6 respectively. We can also noticed that C_{11} and C_{33} elastic constants for all our compounds are considerably higher than other elastic constants, resulting in pronounced elastic anisotropy in these compounds. Furthermore, the values of C_{13} for all our compounds are larger than those of C_{66} , which divulge that the shear deformation corresponding to C_{66} more easily occurs when the shear stresses are applied along the horizontal [100] direction on the vertical {1 0 0} plane. From the calculated Bulk modulus B, which is physical quantity representing the contraction of a material when pressure is applied, we can see a large value for Pb_2FeWO_6 , indicate that this compound is relatively more incompressible than $\text{Pb}_2\text{FeMo}(\text{Re})\text{O}_6$. Our analysis of Shear and Young's moduli (G, E) reveals that $\text{Pb}_2\text{FeMo}(\text{Re})\text{O}_6$ have the greater resistance to shear deformations and are more stiffer than Pb_2FeWO_6 . The ratio of bulk versus shear modulus B/G was reported by Pugh [52] as mean to measure the degree of ductility of materials. According to the critical value which separate ductile and brittle manner, the value of B/G are larger than 1.75 for all our compounds, hence classifying these compounds as ductile materials.

As is known, it is important to calculate the shear anisotropic factors for materials in order to understand the degree of anisotropy in the bonding between corresponding atoms in different planes and to find mechanisms which will improve their durability. For tetragonal material, we can define as well the shear anisotropic factor for the two different plane {1 0 0} and {0 0 1} shear planes. The shear anisotropic factor for the {1 0 0} plane between the [0 1 1] and [0 1 0] directions expressed as follow:

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (25)$$

For the {0 0 1} plane between the [110] and [010] directions, it takes the form of:

$$A_3 = \frac{2C_{66}}{C_{11} - C_{12}} \quad (26)$$

The obtained values of the shear anisotropic factors are given in Table 3. For an isotropic crystal, A_1 and A_3 should equate to one, while any value smaller or greater than one indicates the degree of elastic anisotropy possessed by the crystal [53]. The calculated values of the shear anisotropic factors for our compounds are relatively greater than one, which show the anisotropic behavior for all our compounds. It's also clear from the results that the values of A_3 are less than those of A_1 , which reveals that the degree of the anisotropic are more important in the {0 0 1} plane than those of the {1 0 0} and {0 1 0} planes.

To predict the type of bonds, we can used Poisson's ratio ν , which is proposed as a boundary condition to predict the type of bonds [45]. The calculated values of the Poisson's ratio are greater than 0.25 for all our compounds, which indicate a more ionic character in inter-atomic bonding for these materials. Moreover, the sign of Cauchy pressure can also be used to some information about the nature of the bonding. Specifically, the Cauchy pressure of compounds with more dominant covalent (ionic) bonds is negative (positive) [45]. In tetragonal materials, the Cauchy pressure can be estimated for the two different directions [54]:

$$P_x^{\text{Cauchy}} = C_{13} - C_{44} \quad (27)$$

$$P_z^{\text{Cauchy}} = C_{12} - C_{66} \quad (28)$$

From the results given in Table 3, we note that the values of Cauchy pressure for the two different direction are positive and relatively large, which confirm the more ionic character for these

materials. This remark approves that the Cauchy pressure and the Poisson's ratio are related.

4.2. Hardness

Another mechanical property which is closely related to the elastic and plastic properties of a material, which is called Hardness. To estimate the Hardness of our materials, we have used the formula of Vickers's Hardness predicted by Tian et al. [55]:

$$H_V = 0.92 \left(\frac{G}{B_0} \right)^{1.137} G^{0.708} \quad (29)$$

The calculated results are 4.38 GPa, 5.13 GPa and 2.96 GPa for $\text{Pb}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ and Pb_2FeWO_6 , respectively.

4.3. Debye temperature

In solid states physics, the Debye temperature (θ_D) is an important fundamental parameter, which correlates with various physical properties of materials such as mechanical and thermodynamic properties. The Debye temperature can be measured from the elastic constants, it is know that this method is accurate at low temperatures and give the same values as that determined from specific heat measurements. The formulas used to calculate θ_D are described as follow [56,57]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{-\frac{1}{3}} v_m \quad (30)$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (31)$$

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (32)$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (33)$$

where v_m is the average sound velocity, h Plank's constant, k_B Boltzmann's constant, V_a atomic volume, v_l and v_t are the longitudinal and transverse sound velocity, respectively. The calculated values of density(ρ), Longitudinal, transverse and average sound velocity (v_l , v_t and v_m in (m/s)) as well as Debye temperature (θ_D in ($^{\circ}\text{K}$)) are listed in Table 4. We remark from these results that Pb_2FeWO_6 compound exhibit the highest value of Debye temperature, for which we can note that this compound should present the highest acoustic frequency. In comparing between the results from the elastic modulus and θ_D values, one can also note that θ_D is relatively correlated to the bonding strength of the considered

Table 4

Density (ρ in (g/cm^3), longitudinal, transverse and average sound velocity (v_l , v_t and v_m in (m/s)) as well as Debye temperature (θ_D in ($^{\circ}\text{K}$)) for Pb_2FeMO_6 (M = Mo, Re and W) compounds.

	$\text{Pb}_2\text{FeMoO}_6$	$\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$	Pb_2FeWO_6
ρ (g/cm^3)	9.165	9.902	10.350
v_l (m/s)	5445.28	5078.33	5024.63
v_t (m/s)	2604.39	2482.25	2170.55
v_m (m/s)	2928.82	2788.22	2452.15
θ_D ($^{\circ}\text{K}$)	235.27	219.99	255.14

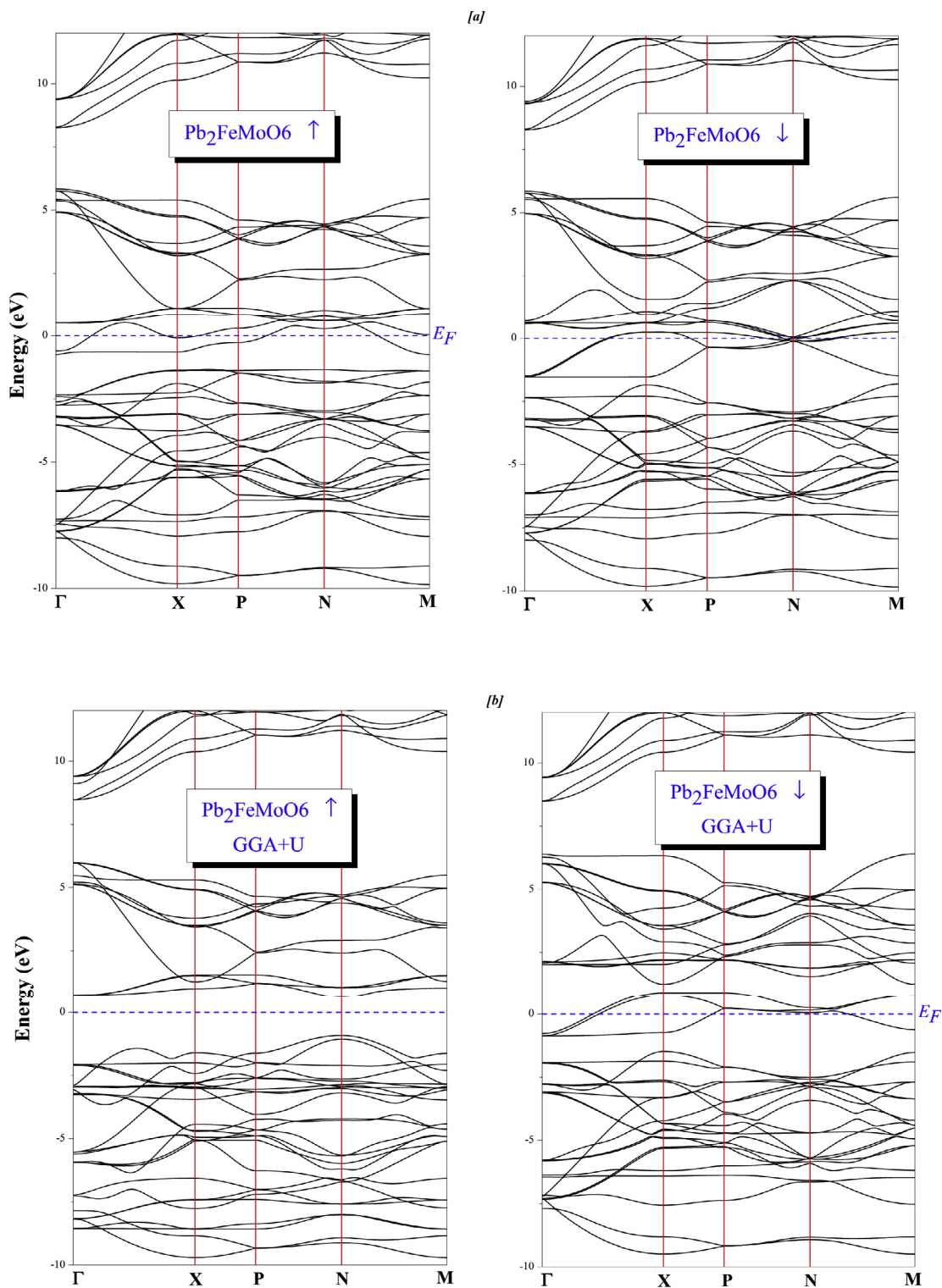


Fig. 3. Calculated the spin up and down band structures for $\text{Pb}_2\text{FeMoO}_6$ along the high-symmetry axes of the first Brillouin zone (a) in the GGA scheme (b) in the GGA+U scheme.

materials, indicates that the bonding strength are larger for Pb_2FeWO_6 and which is consistent with the values of Poisson's ratio and B/G. To the best of our knowledge, there is no report in the

literature about the mechanical properties for our compounds up to now. Therefore, our results is the first theoretical prediction and can serve as a reference for future investigations.

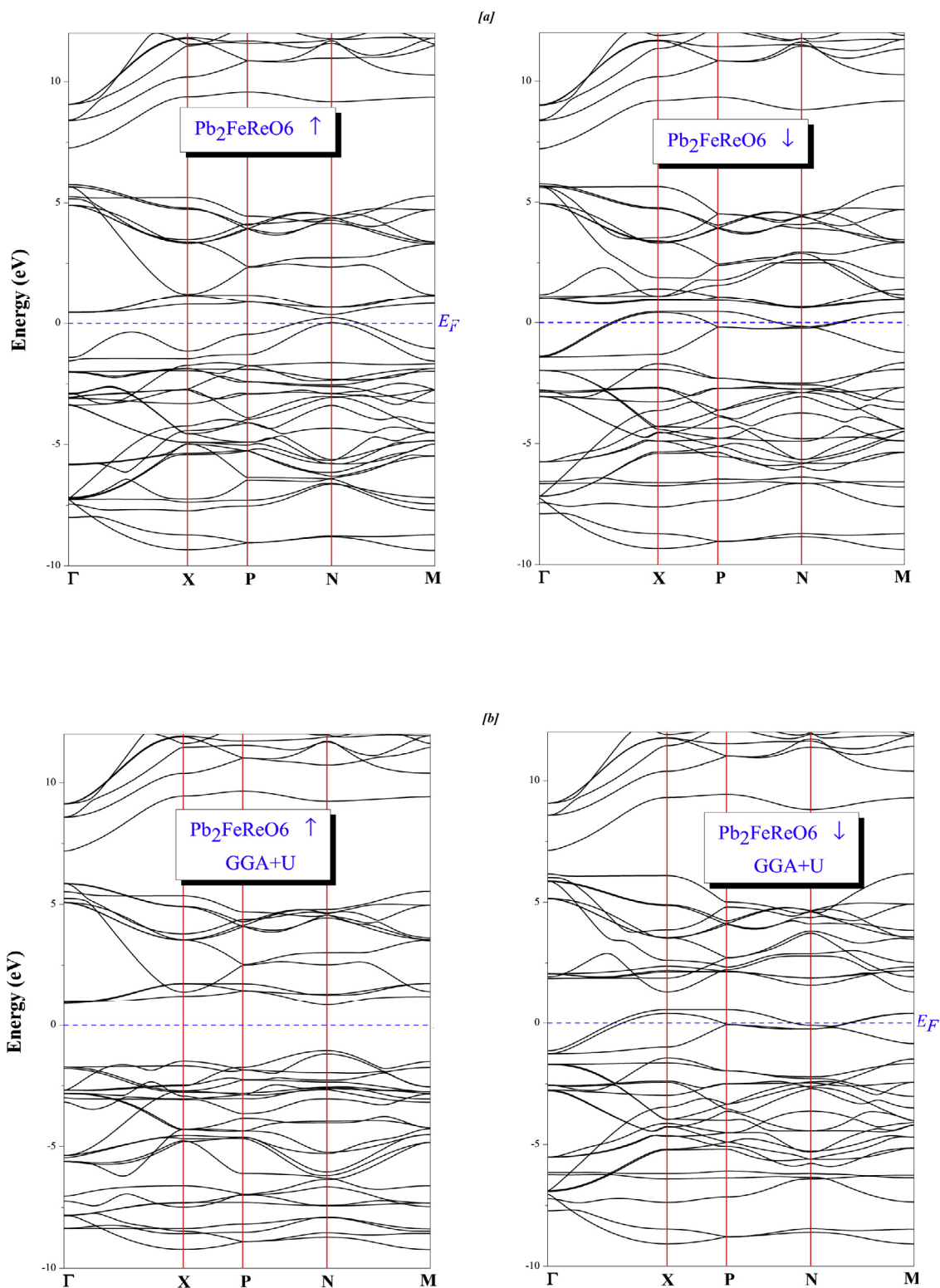


Fig. 4. Calculated the spin up and down band structures for $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ along the high-symmetry axes of the first Brillouin zone (a) in the GGA scheme (b) in the GGA+U scheme.

5. Electronic structure and magnetic properties

The very important task for the crystal materials is to study their band structure in order to evaluate an enormous range of electronic and optical properties such as electrical resistivity and optical

absorption. The obtained results of band structure are depicted in Figs. 3–5 from GGA and GGA+U approaches. It is obvious from the results of GGA approach (Figs. 3(a), 4(a) and 5(a)) that all our compounds have metallic intersections at the Fermi level, indicating metallic nature.

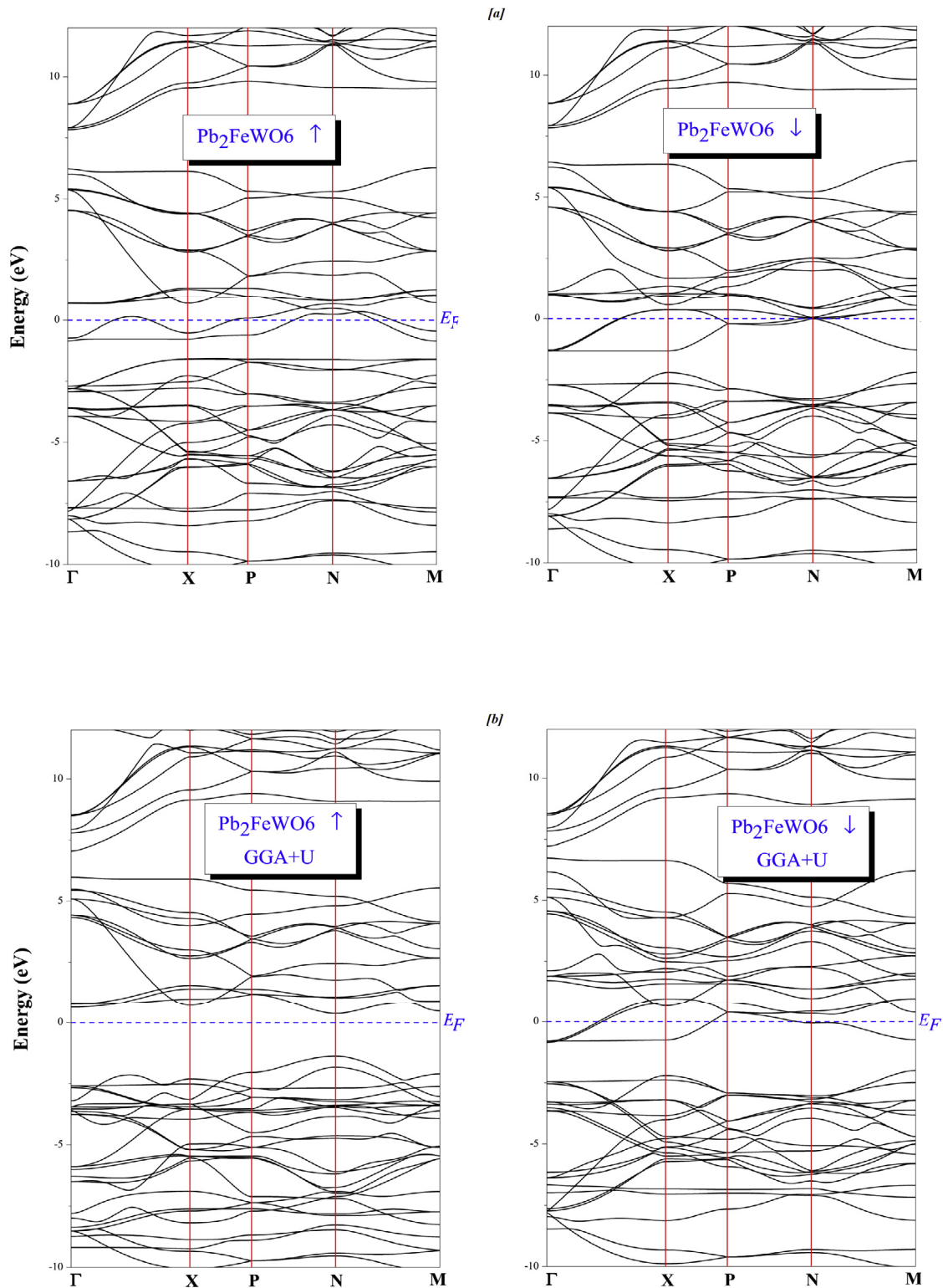


Fig. 5. Calculated the spin up and down band structures for Pb_2FeWO_6 along the high-symmetry axes of the first Brillouin zone (a) in the GGA scheme (b) in the GGA+U scheme.

As is well known in case of $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ compounds, the B and B' sites cations are mainly responsible for the electronic properties [20]. Often these compounds containing various 3d and 4d/5d transition metals with the strong correlations of the d-electrons, for this reason the GGA is not able to provide the accurate band

structure. Therefore, to obtain the correct band structures we have also used GGA+U (i.e. Hubbard correction) approach in our calculations. When the electron-electron correlation effect is induced the results (Figs. 3(b), 4(b) and 5(b)) divulge an energy gap in the spin-up channel around the Fermi level, which reveal that our

Table 5

Calculated local (M_{Fe} , M_{Mo} , M_{Re} and M_W) and total (M_{TOT}) magnetic moments as well as half metal band gap ($E_{g(HM)}$) and calculated spin-polarization for Pb_2FeMoO_6 (M = Mo, Re and W) compounds. Other theoretical results are also listed for comparison.

Materials Approach	Spin magnetic moment ($\mu_B/Cell$)			$N(E_F)$ states/eV	Band gap $E_{g(HM)}$	Spin Polarization ratio (%)	
	M_{Fe}	M_M	M_{TOT}				
Pb_2FeMoO_6	GGA	1.844 ^a	-0.499 ^a	1.302 ^a	–	–	<100%
	GGA+U	4.064 ^a , 3.87 ^b	-0.565 ^a , -0.38 ^b	4.00 ^a	2.714 ↓	1.554 ↑	100%
Pb_2FeReO_6	GGA	3.508 ^a	-0.887 ^a	2.693 ^a	–	–	<100%
	GGA+U	4.128 ^a , 3.929 ^c	-1.203 ^a , -0.831 ^c	3.00 ^a	2.713 ↓	1.875 ↑	100%
Pb_2FeWO_6	GGA	2.306 ^a	-0.356 ^a	2.099 ^a	–	–	<100%
	GGA+U	4.013 ^a	-0.435 ^a	4.00 ^a	2.617 ↓	1.774 ↑	100%

^a Present work.

^b Ref [22].

^c Ref [41].

compounds exhibit ferrimagnetic half-metallic (FiM-HM) characteristic. The values of the gap energy are summarized in Table 5. The

calculated results proved that the GGA+U approach would lead to significant modification on the band structure compared to the

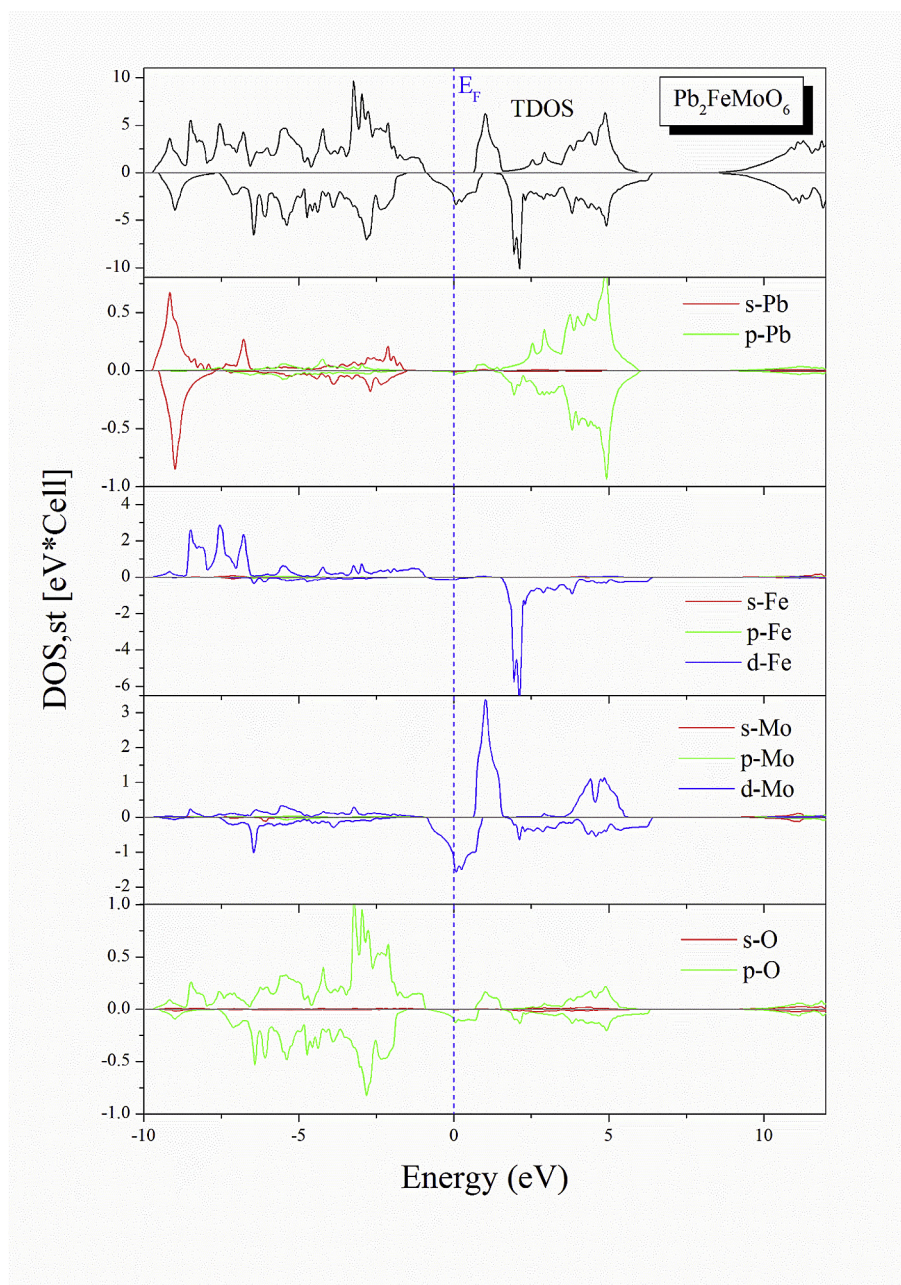


Fig. 6. Calculated Totals and Partial density of states (TDOS, PDOS) for Pb_2FeMoO_6 in the GGA+U scheme.

GGA results. The HM character is due to the double exchange correlation from *Fe* (*Mo*, *Re* and *W*)-*d* and *O*-*p* hybridization. In order to further understanding the nature of the electronic band structures, we calculated the total and the partial densities of states (TDOS and PDOS, respectively) for spin-up and spin-down channel, displayed in Figs. 6–8. The TDOS results confirming the semiconductor character for the majority of densities at the Fermi level and the metallic character for minority spins. Furthermore, from the projected density of states (PDOS) results, we can split the DOS spectrum for all our compounds into two main region. The first region located in lower valence band is mostly dominated for the spin-up and spin-down by the *s* states of the *Pb* atoms. The remaining region present a *p*-*d* hybridization between the *d* orbital of transition metal elements (*Fe*, *Mo*, *Re* and *W*) and *p* orbital of *O*. This hybridization contribute to forming the gap in the spin-up channel and is

the origin of FiM-HM in these compounds. We inform that the similar results for $\text{Pb}_2\text{FeMoO}_6$ and $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ was reported by Yan Zhang et al. [22,41].

In the following paragraph we shed more light on the magnetic properties. The calculated magnetic properties for GGA and GGA+U approach are listed in Table 5. The calculated values of the total magnetic moments for GGA+U are all integers as is typical for half-metallic materials contrary to the values obtained by GGA. The calculated total magnetic moments for $\text{Pb}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ and Pb_2FeWO_6 are found to be $4\mu_B$, $3\mu_B$ and $4\mu_B$, respectively. From the results of local moments, it is evident that the magnetic properties are primarily determined by the *Fe* atoms, which contribute the highest magnetic moments. Other theoretical results are also listed in Table 5 for comparison. Our calculated magnetic moments are in good agreement with that

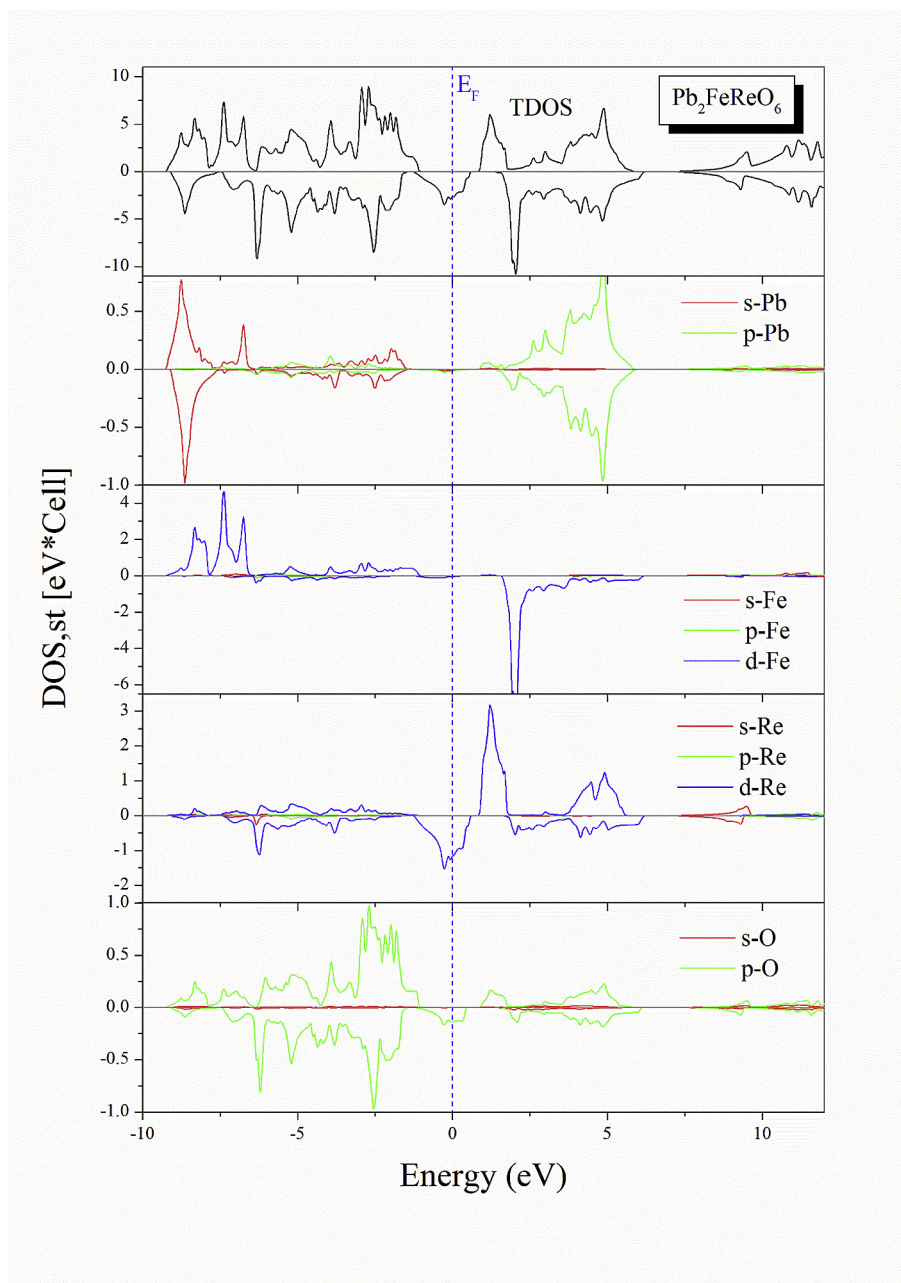


Fig. 7. Calculated Totals and Partial density of states (TDOS, PDOS) for $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ in the GGA+U scheme.

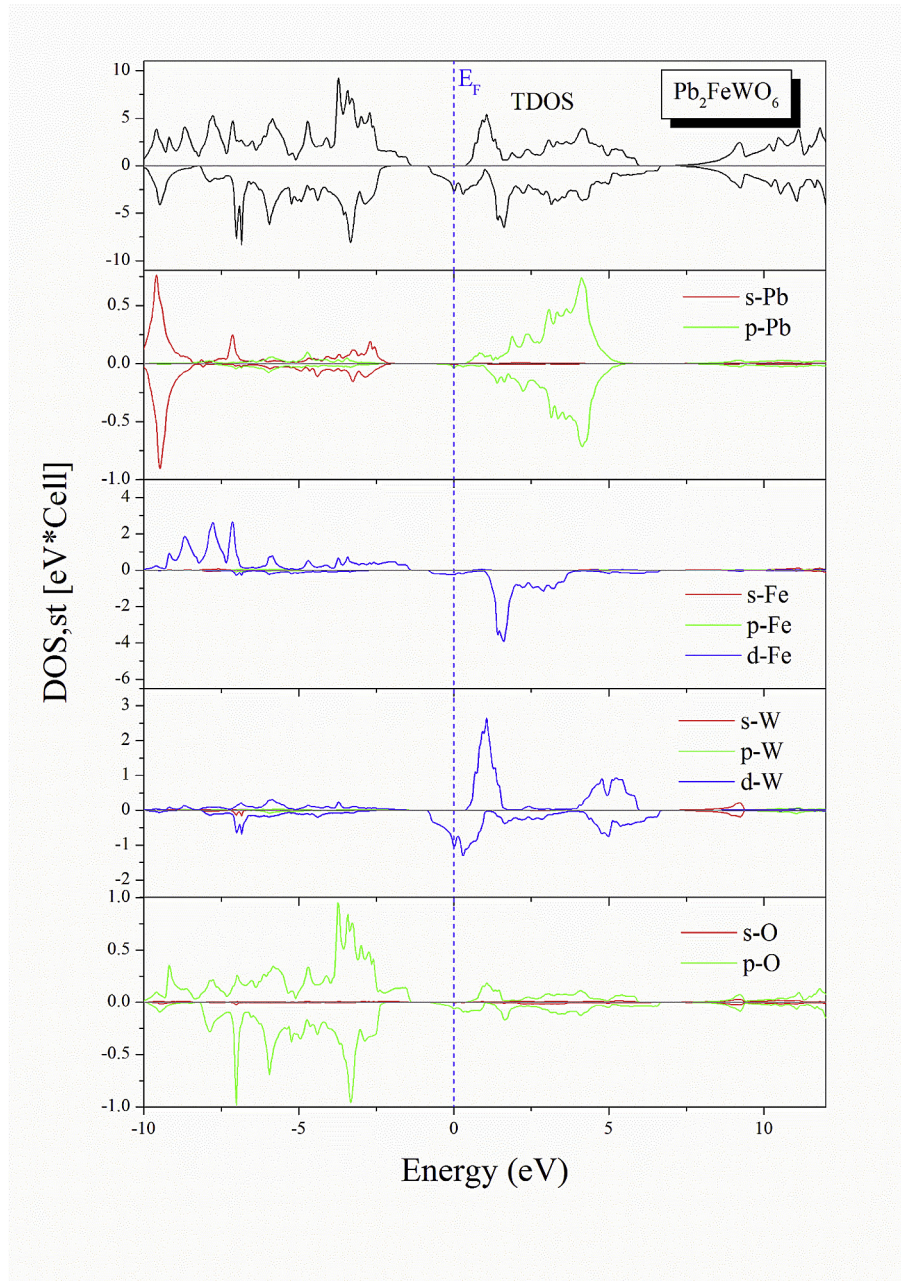


Fig. 8. Calculated Totals and Partial density of states (TDOS, PDOS) for Pb₂FeWO₆ in the GGA+U scheme.

obtained from other study [22,41].

6. Optical properties

The optical properties can provide more details about the electronic structure. For this purpose, we have calculated the complex dielectric function and its derivatives for spin-up (↑) and spin-down (↓) channel. All our compounds crystallizes in body-centered tetragonal (BCT) structure with a space group of *I4/m*. These symmetries allow two non-zero components of the dielectric tensor namely $\epsilon^{xx}(\omega)$ and $\epsilon^{zz}(\omega)$ along the polarizations directions [100] and [001], respectively. The imaginary part of the optical function's dispersion $\epsilon_2^{xx}(\omega)$ and $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ represents the optical absorption in the crystal were calculated from the momentum matrix elements between occupied and unoccupied electronic states over

the Brillouin zone BZ [58], using the following expressions [59,60]:

$$\epsilon_2^{zz}(\omega) = \frac{12}{m\omega^2} \int_{BZ} \frac{|P_{nn'}^z(k)|^2}{\nabla\omega_{nn'}(k)} dS_k$$

$$\epsilon_2^{xx}(\omega) = \frac{6}{m\omega^2} \int_{BZ} \frac{(|P_{nn'}^x(k)|^2 + |P_{nn'}^y(k)|^2)}{\nabla\omega_{nn'}(k)} dS_k$$

where (ω) is the frequency of the incident photons, $P_{nn'}^{x,y,z}(k)$ is the (x, y and z) components of dipolar matrix elements between initial $|nk\rangle$ and final $|n'k\rangle$ states with their eigenvalues $E_n(k)$ and $E_{n'}(k)$, respectively, $\omega_{nn'}(k) = E_n(k) - E_{n'}(k)$ and the term S_k is a constant energy surface ($S_k = \{k; \omega_{nn'}(k) = \omega\}$). The real part of dielectric

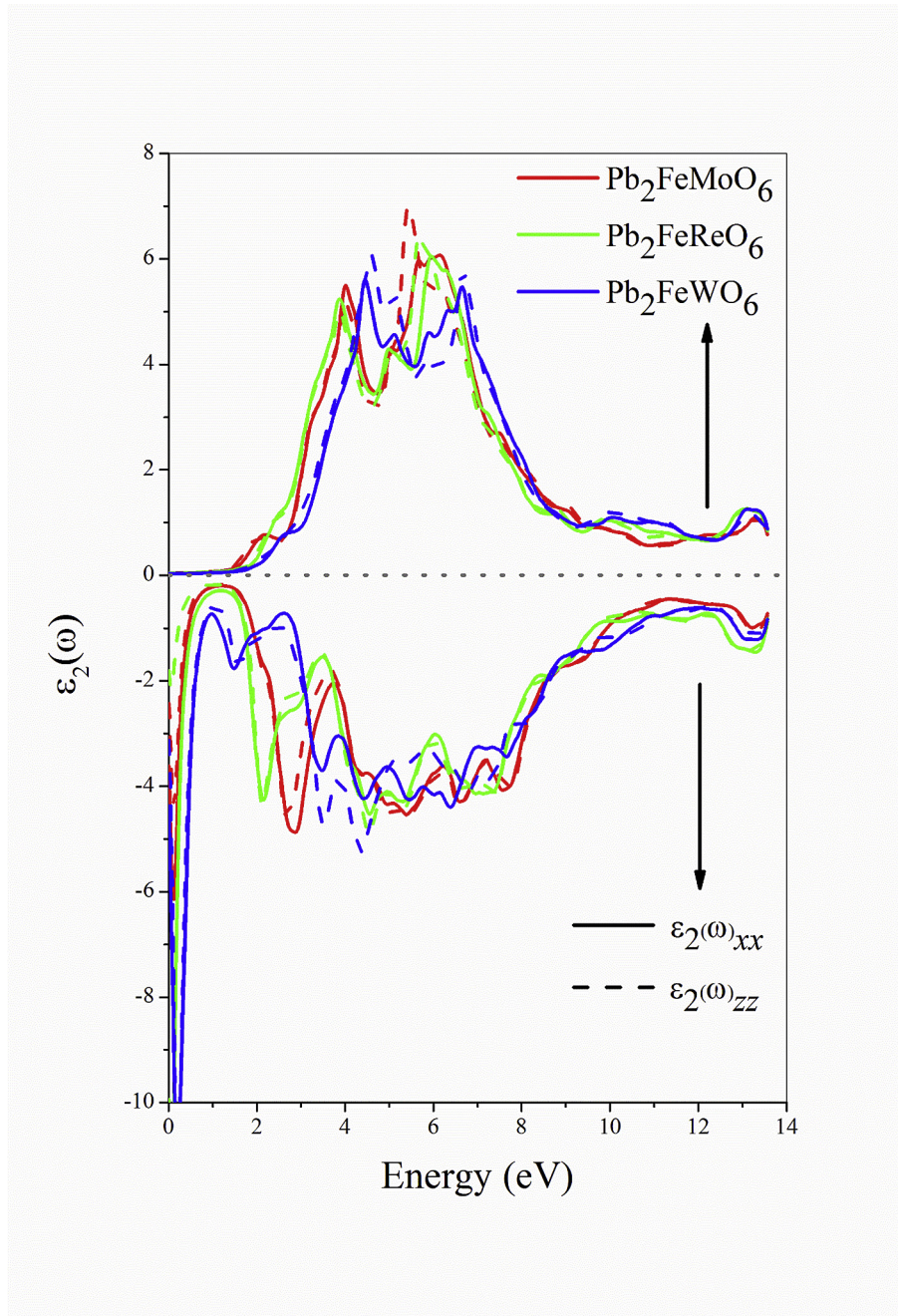


Fig. 9. Calculated spin up and down of the imaginary dielectric function spectra for Pb_2FeMO_6 ($M = \text{Mo, Re and W}$) in the GGA+U scheme.

function $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ and $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ can be derived from imaginary part $\epsilon_2^{xx}(\omega)$ and $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ using Kramer–Kronig relation [61]:

$$\epsilon_1^{xx}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2^{xx}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

$$\epsilon_1^{yy}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2^{yy}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

where P represents the principal value of integral. Once we have calculated the imaginary and real parts of the optical dielectric function, we can compute other related optical constants, like the

optical Reflectivity $R(\omega)$, the Refractive index n and the absorption coefficient $I(\omega)$ by using the following formulas [62–64]:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

where $\sqrt{\epsilon(\omega)}$ is the complex dielectric function defined as $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$.

$$n = \left(\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

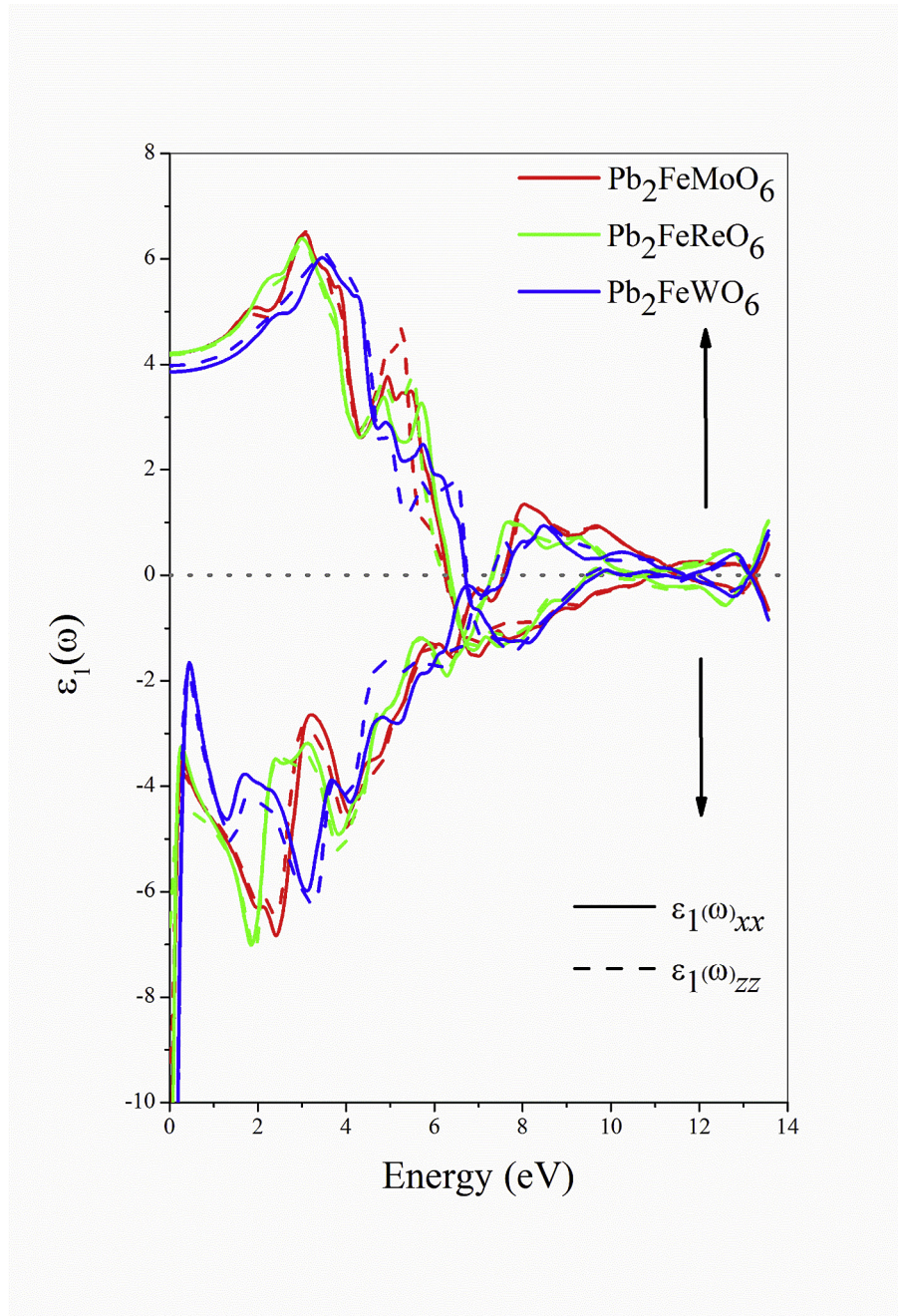


Fig. 10. Calculated spin up and down of the Real dielectric function spectra for Pb_2FeMO_6 with ($M = \text{Mo, Re and W}$) in the GGA+U scheme.

$$I(\omega) = 2\omega \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

In Figs. 9 and 10, we have displayed the calculated imaginary and real parts of the optical dielectric function for the investigated compounds as a function of the photon energy from 0.0 to 14.0 eV. The imaginary part show that there exist an optical gap for the spin-up channel for all the three compounds, which supports our previous observation that the spin-up channel shows semi-conducting character. While for the spin-down channel there exists

sharp rise at low energy, which is due to indirect intra-band excitations [65] and confirming our previous results that the spin-down exhibit metallic character. This finding supports our previous finding that these compounds are HM materials. It is clear from Fig. 8, that there are several peaks appears in the energy range of 2–8 eV. From the analyses, the density of states, the main peak in the imaginary part of the spin-up channel corresponds to the transitions between the $O-2p$ states at the valence band (VB) and $Mo-4d, (Re,W)-5d$ in the conduction band (CB). On the other hand in spin-down the peaks correspond mainly to the transitions from $Mo-4d, (Re,W)-5d$ to $Fe-3d$ or $O-2p$. However, for the real part $\varepsilon_1(\omega)$, the calculated static dielectric constant $\varepsilon_1(0)$ are nearly equal to 4

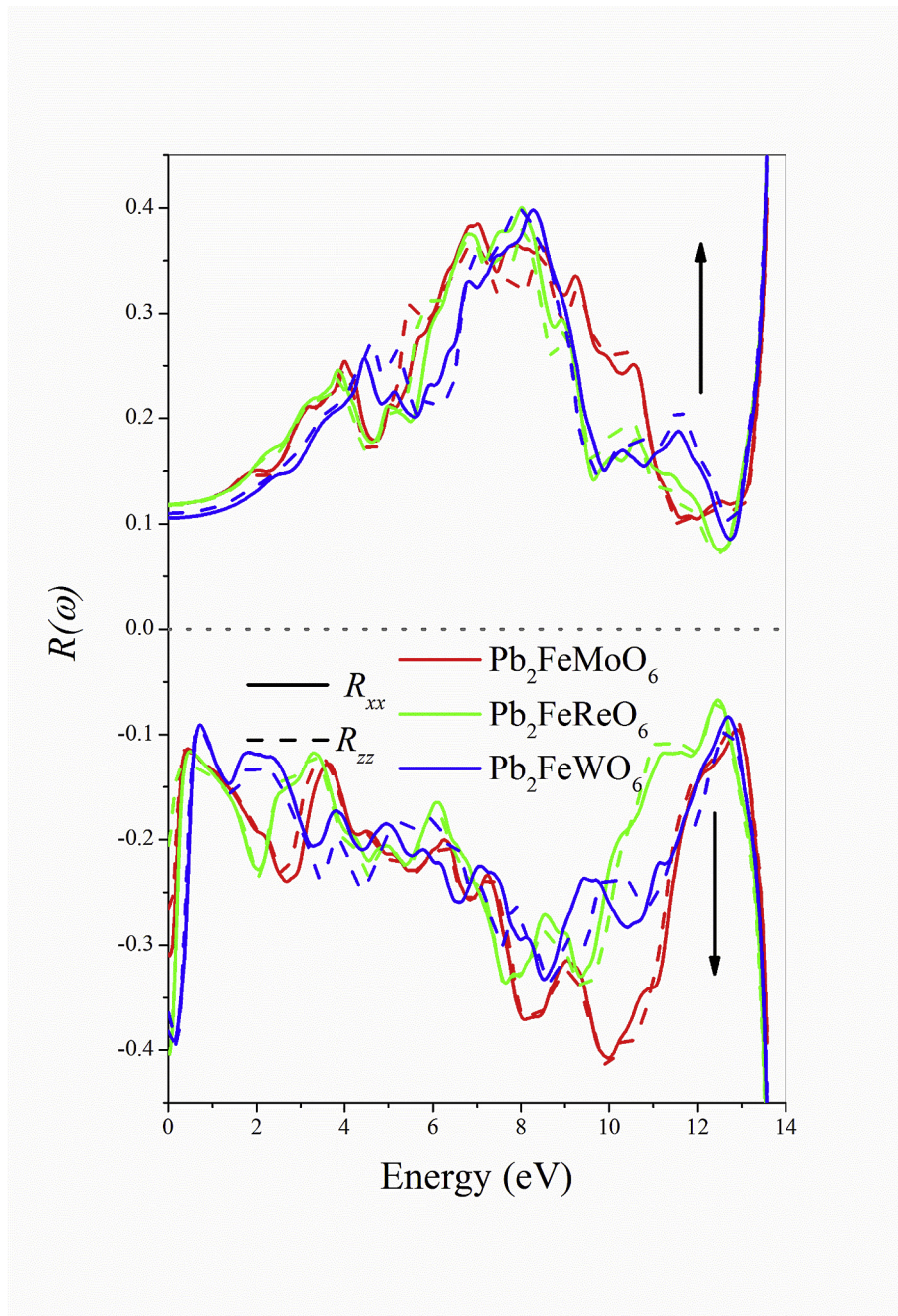


Fig. 11. Calculated Reflectivity spectrum for Pb_2FeMO_6 with (M = Mo, Re and W) in the GGA+U scheme.

for spin-up channel. It is also clear from Fig. 10 that the sign changes occur in the $\epsilon_1(\omega)$ at the photon energy ~ 6 eV for spin-up and ~ 6.7 eV for spin-down, indicating that these compounds exhibit metallic reflectance characteristic for this incident electromagnetic wave and can be used as a protection from radiations in this specific energy limits. The spectrum of the optical Reflectivity $R(\omega)$, the Refractive index n and the absorption coefficient $I(\omega)$ are displayed in Figs. 11–13, respectively. It is clear that these results are in agreement with the real and imaginary parts of the dielectric function. It is seen from Fig. 11 that in the energy range from 4 to 10 eV the Reflectivity $R(\omega)$ of the investigated compounds show maximum peaks. The maximum reflectivity for all the three

compounds occurs where the real part of dielectric function $\epsilon_1(\omega)$ is negative. The calculated refractive index n (Fig. 12), shows the isotropic behavior of the n^{xx} and n^{zz} for $\text{Pb}_2\text{FeMoO}_6$ and $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ compounds, while for Pb_2FeWO_6 the two components show anisotropy for spin-up and spin-down channels. The obtained static refractive index $n(0)$ are nearly equal to 2 for spin-up channel. The absorption coefficient $I(\omega)$ spectra (Fig. 13) show maximum value (highest absorption) in the energy range between 7 eV and 8.5 eV. It is important to emphasize that, to our knowledge; there is no experimental or theoretical results about the optical properties for these materials.

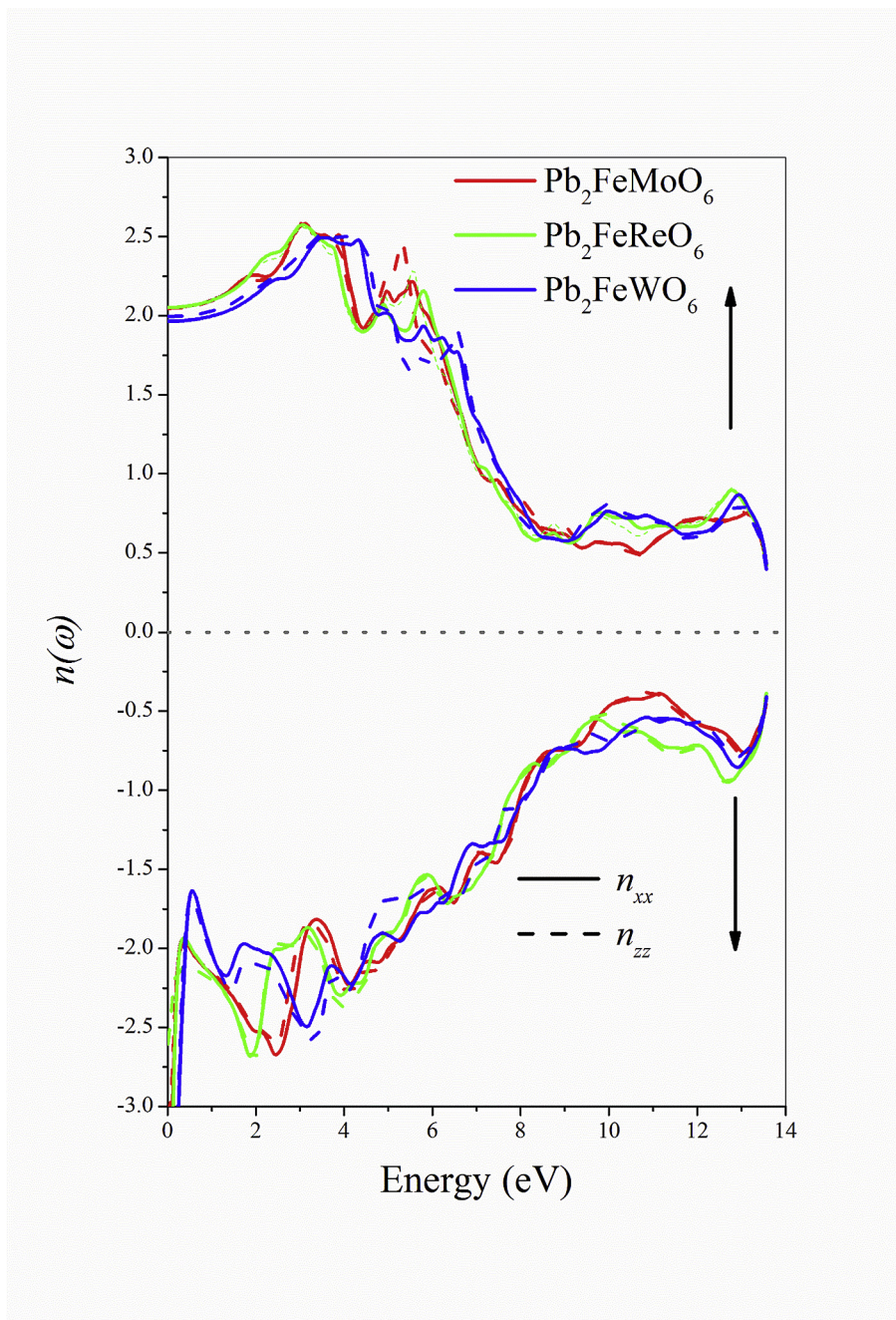


Fig. 12. Calculated Refractive index (n) as function of energy for Pb_2FeMO_6 with ($M = \text{Mo}, \text{Re}$ and W) in the GGA+U scheme.

7. Conclusion

In the present work, we have presented report on the magnetic phase stability, mechanical, electronic and optical properties of Iron-based double perovskite oxides Pb_2FeMO_6 ($M = \text{Mo}, \text{Re}$ and W). This is achieved by means of the *ab-initio* plane-wave method, based on the density functional theory (DFT). The exchange-correlation (XC) energy of electrons was treated using the Perdew–Burke–Ernzerhof parametrization. The equilibrium properties for different magnetic configurations (ferromagnetic (FM), ferrimagnetic (FiM) and antiferromagnetic (AFM) phases) were

calculated and compared with others work. To determinate the stability thermodynamic we have calculate the formation enthalpies for the investigated compounds. The results show that the examined compounds are quite stable even at high temperatures. The independent elastic constants are calculated, yielding the related mechanical properties including bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E), Poisson's ratio (ν) and Debye temperature as well as the Vickers hardness (H_V). The electronic structure calculation reveal the half-metallic ferrimagnets (FiM-HM) for the three double perovskite compounds. Finally, the optical properties such as the dielectric function, refractive index, optical

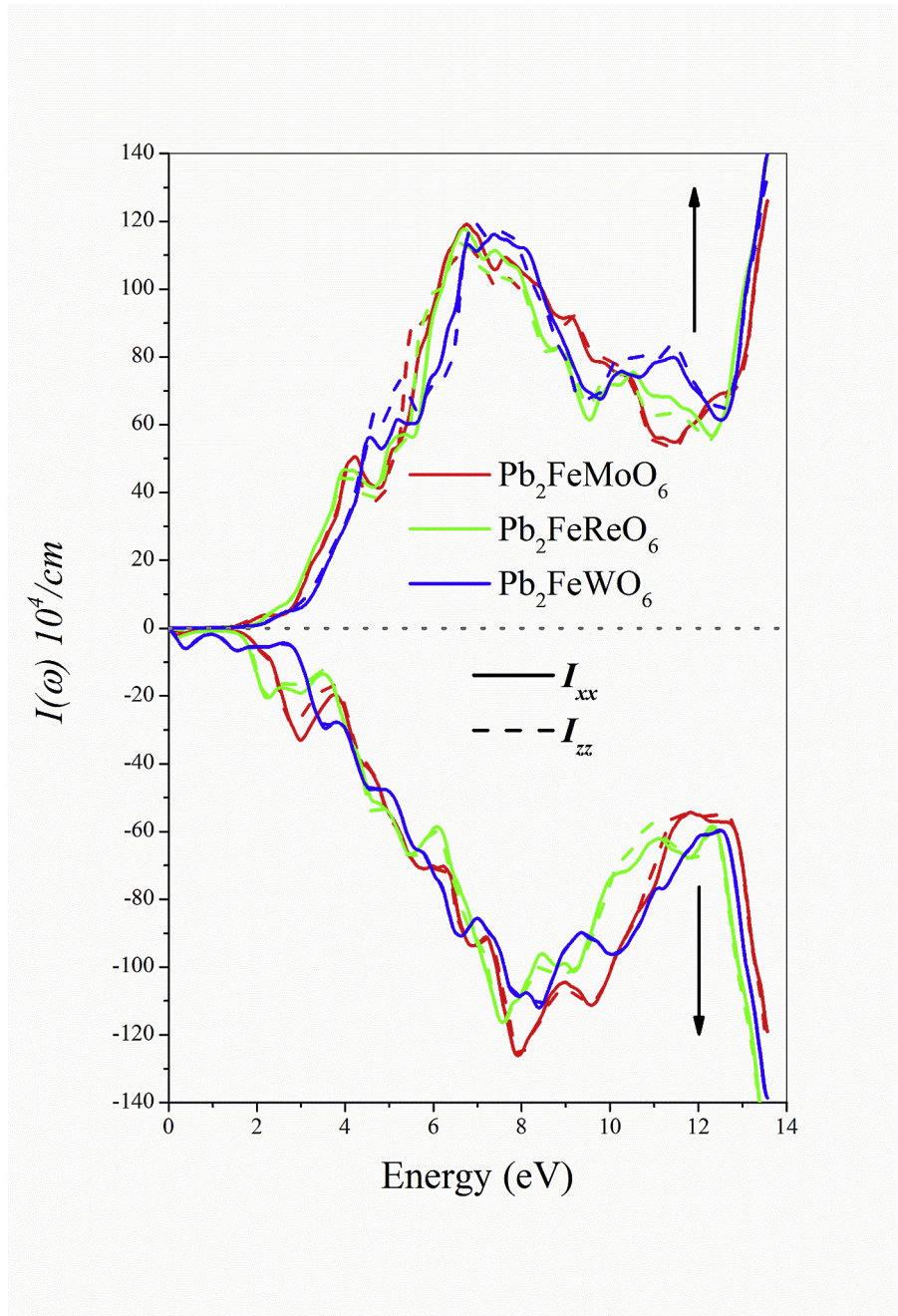


Fig. 13. Calculated the absorption coefficient spectra in 10^4cm^{-1} for Pb_2FeMO_6 with ($M = \text{Mo, Re and W}$) in the GGA+U scheme.

reflectivity and absorption coefficient were calculated and discussed in detail. To the best of our knowledge, there is no report in the literature about the mechanical and optical properties for the investigated compounds to compare our result with. Therefore, the present work is the first theoretical prediction.

References

- [1] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [2] Y.S. Dedkov, U. Rüdiger, G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 064417.
- [3] H.T. Jeng, G.Y. Guo, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 094429.
- [4] Ali H. Reshak, Z. Charifi, H. Baaziz, *J. Magn. Magn. Mater.* 326 (2013) 210–216.
- [5] I. Asfour, H. Rached, S. Benalia, D. Rached, *J. Alloys Compd.* 676 (2016) 440–451.
- [6] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, B. Abidri, M. Rabah, N. Benkhetou, S. BinOmran, *J. Magn. Magn. Mater.* 379 (2015) 84–89.
- [7] M. Benkabou, H. Rached, A. Abdellaoui, D. Rached, R. Khenata, M.H. Elahmar, B. Abidri, N. Benkhetou, S. Bin-Omran, *J. Alloys Compd.* 647 (2015) 276–286.
- [8] M.H. Elahmar, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, G. Murtaza, S. Bin Omran, W.K. Ahmed, *J. Magn. Magn. Mater.* 393 (2015) 165–174.
- [9] Huei-Ru Fuh, Yun-Ping Liu, Shao-Hua Chen, Yin-Kuo Wang, *J. Alloys Compd.* 547 (2013) 126–131.
- [10] S. Gong, P. Chen, B.G. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* 349 (2014) 74–79.
- [11] Y.P. Liu, H.R. Fuh, Z.R. Xiao, Y.K. Wang, *J. Alloys Compd.* 586 (2014) 289–294.
- [12] Y.P. Liu, H.R. Fuh, Y.K. Wang, *Comput. Mater. Sci.* 92 (2014) 63–68.
- [13] M. Musa Saad H.-E., *Comput. Mater. Sci.* 92 (2014) 298–304.
- [14] M. Musa Saad H.-E., Mohamed Anwar K. Abdelhalim, A. El-Taher, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 34 (2015) 281–290.
- [15] A. Souidi, S. Bentata, W. Benstaali, B. Bouadjemi, A. Abbad, T. Lantri, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 43 (2016) 196–208.
- [16] Hongping Li, Shuai Liu, Lin Chen, Changsheng Li, Zhongchang Wang, *Phys. E* 69 (2015) 133–137.

- [17] Falak Sher, J. Paul. *Atf. Solid State Sci.* 8 (2006) 277–279.
- [18] Benjamin Gray, Ho Nyung Lee, Jian Liu, J. Chakhalian, W. Freeland, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 013105.
- [19] C.M. Bonilla, D.A. Landinez, J. Arbey, E. Vera Lopez, J. Roa-Rojas, *Phys. B Condens. Matter* 398 (2007) 208–211.
- [20] Sami Vasala, Maarit Karppinen, *Prog. Solid State Chem.* 43 (2015) 1–36.
- [21] K. Nishimura, M. Azuma, S. Hirai, M. Takano, Y. Shimakawa, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 5962–5966.
- [22] Yan Zhang, Vincent Ji, *J. Phys. Chem. Solids* 73 (2012) 1116–1121.
- [23] Ali H. Reshak, *RSC Adv.* 4 (2014) 39565.
- [24] Ali H. Reshak, *RSC Adv.* 4 (2014) 63137.
- [25] H. Rached, D. Rached, S. Benalia, A.H. Reshak, M. Rabah, R. Khenata, S. Bin Omran, *Mater. Chem. Phys.* 143 (2013) 93–108.
- [26] J.C. Slater, *Adv. Quant. Chem.* 1 (1964) 5564.
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an Augmented Plane Wave +Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399.
- [29] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [30] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [31] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [32] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [33] J.P. Perdew, S. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533.
- [34] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [35] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7570.
- [36] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [37] V.I. Anisimov, I.V. Solov'yev, M.A. Korotin, M.T. Czyżyk, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 16929.
- [38] M.T. Czyżyk, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14211.
- [39] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 094422.
- [40] B. Balke, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, C. Felser, K. Kobayashi, E. Ikenaga, Jung Jin Kim, S. Ueda, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 104405.
- [41] Yan Zhang, Vincent Ji, Ke-Wei Xu, *Phys. B* 407 (2012) 2617–2621.
- [42] F. Mezzadri, D. Delmonte, F. Orlandi, C. Pernechele, G. Calestani, M. Solzi, M. Lantieri, G. Spina, R. Cabassi, F. Bolzoni, M. Fittipaldi, M. Merlini, A. Migliori, P. Manuel, E. Gilioli, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 1533–1542.
- [43] Vladan Stevanović, Stephan Lany, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 115104–115115.
- [44] Geoffroy Hautier, Shyue Ping Ong, Anubhav Jain, Charles J. Moore, Gerbrand Ceder, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 155208–155225.
- [45] M. Jamal, N. Kamali Sarvestani, A. Yazdani, A.H. Reshak, *RSC Adv.* 4 (2014) 57903–57915.
- [46] A.H. Reshak, Morteza Jamal, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 12252–12263.
- [47] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [48] W. Voigt, in: B.G. Teubner (Ed.), *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig, Berlin, 1928.
- [49] A. Reuss, *Z. Angew. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle*, *Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [50] Zhi-jian Wu, Er-jun Zhao, Hong-ping Xiang, Xian-feng Hao, Xiao-juan Liu, Jian Meng, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 054115–054129.
- [51] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [52] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [53] Z.E. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater* 32 (2014) 345–350.
- [54] Philippe Jund, Romain Viennois, Xiaoma Tao, Kinga Niedziolka, Jean-Claude Tédénac, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 224105.
- [55] Yongjun Tian, Bo Xu, Zhisheng Zhao, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 33 (2012) 93–106.
- [56] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.
- [57] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga (McGraw-Hill, NewYork, 1973).
- [58] Z.E. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached, M.S. Aida, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 5082.
- [59] A.H. Reshak, S. Auluck, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 245113.
- [60] A.H. Reshak, Wilayat Khan, *J. Alloys Compd.* 592 (2014) 92–99.
- [61] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, 1972.
- [62] P. Ravindran, A. Delin, B. Johansson, O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1776.
- [63] Ali Hussain Reshak, S. Auluck, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 245113.
- [64] A.H. Reshak, Saleem Ayaz Khan, *Comput. Mater. Sci.* 78 (2013) 91–97.
- [65] Wilayat Khan, A.H. Reshak, Khairul Rafezi Ahmad, Z.A. Alahmed, *J. Magn. Mater.* 369 (2014) 234–242.
- [66] A.H. Reshak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 10558.
- [67] G.E. Davydyuk, O.Y. Khyzhun, A.H. Reshak, H. Kamarudin, G.L. Myronchuk, S.P. Danylichuk, A.O. Fedorchuk, L.V. Piskach, M. Yu Mozolyuk, O.V. Parasyuk, *Phys.Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 6965.
- [68] A.H. Reshak, Y.M. Kogut, A.O. Fedorchuk, O.V. Zamuruyeva, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk, H. Kamarudin, S. Auluck, K.J. Plucinski, Jiri Bila, *Phys.Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 18979.
- [69] Ali H. Reshak, D. Stys, S. Auluck, I.V. Kityk, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 2945.