

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N° :



DOMAINE : SCIENCE ET TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : MICROELECTRONIQUE

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

**Par : SERAI Amal
RAHLI Malika**

Intitulé

**Theoretical investigation of structural, optoelectronic
and magnetic properties of Delafossite compounds**

Soutenu devant le jury composé de :

HADJAB Moufdi	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Président
KETFI Mohammed Elamin	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Rapporteur
SAAD ESSAOUD Saber	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur

Année universitaire : 2023 / 2024

إهداء

إلى التي حملتني وأنا على وهن، وسقتني من نبع حنانها الفياض، وإلى من كانت دعواتها ورضاها سر نجاحي، أُمي الغالية حفظها الله .

إلى رمز الكفاح في الحياة، إلى من تعب من أجل تربيتي، إلى من غرس القيم والأخلاق في قلبي، إلى من أحمل لقبه بكل فخر واعتزاز، أبي أطل الله في عمره.

إلى من شاركوني حب وحنان أُمي وأبي، إخوتي الأعزاء: الصادق، عبد الرحمن، يعقوب .

إلى كل زميلاتي خلال مسيرتي الدراسية.

إلى من علمني حرقاً فأصبحت له عبداً، أساتذتي الكرام من المرحلة الابتدائية إلى الجامعة .

إلى كل هؤلاء، أهدي ثمرة جهدي.

سراي أمال

إهداء

إلى عائلتي الحبيبة:

شكراً لتفهمكم ودعمكم المستمر لي خلال هذه الرحلة. أنتم الأساس وراء نجاحي.

إلى أساتذتي الكرام:

كانت كلماتكم وتوجيهاتكم دائماً مصدر إلهام وقوة لي. والتزامكم الدائم بمساعدتي على النمو الأكاديمي لا يقدر بثمن.

إلى زملائي الأعزاء:

من خلال المساعدة المتبادلة والتشجيع المتواصل، تمكنا معاً من تخطي التحديات وتحقيق النجاحات. شكراً لكم على كل لحظة قضيناها معاً في مشاركة المعرفة وتبادل الخبرات ودعم بعضنا البعض. لن أنسى اللحظات الجميلة التي قضيناها سوياً.

أتمنى لكم جميعاً النجاح والتوفيق في كل ما تسعون إليه في حياتكم الشخصية والمهنية.

مع كل الود والامتنان.

مليكه رحلي

تشكرات

نشكر الله عز وجل والذي وفقنا لإنجاز هذا العمل المتواضع وأمدنا بالهمة
والمثابرة والدعم من أجل المواصلة.

ونتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ "كتفي محمد الأمين" الذي أشرف على
هذا العمل وما تقدم به لنا من عون وتوجيهات.

كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى الأستاذ "ساعد السعود صابر" على تفضله
برئاسة لجنة المناقشة والأستاذة "غلاب تركية" على قبولها تقييم هذا العمل
المتواضع.

وأخيرا نشكر كل من قدموا لنا يد العون وإلى كل من ساعدنا لإتمام هذا
العمل سواء من قريب أو من بعيدا ولو بكلمة طيبة أو بدعوة صادقة أو
ابتسامة مشرقة.

Table des Matières

Dédicaces.....	i
Dédicaces.....	ii
Remerciements.....	iii
Table des Matières	iv
Liste des Figures	vi
Liste des Tableaux	vii
Liste des Acronymes	viii

Introduction Générale **1**

Chapitre 1 : Théorie de la fonctionnelle de la densité **3**

1. L'équation de Schrödinger.....	3
2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	4
3. Les approximations de Hartree et Hartree-Fock (HF)	5
4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	6
4.1. Formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	9
5. Les différents types d'approximation de la $Exc[\rho]$	15
5.1. Approximation de la densité locale (LSDA)	15
5.2. Approximation du gradient généralisé GGA.....	16
6. La méthode des ondes planes (APW)	16
7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	18
8. Le code de simulation WIEN2K	19

9. Références : Chapitre 1 **22**

Chapitre 2 : Résultats et discussion **26**

II.1. Introduction.....	26
II.2. Détails de calculs	26
II.3. Les propriétés structurales	27
II.3.1. La structure Cristalline du composé MgNiO ₂	27
II.3.2. L'état fondamental du MgNiO ₂	29
II.4. Les propriétés magnétiques	31

II.4.1. L'origine du magnétisme.....	31
II.4.2. Variation du moment magnétique sous l'effet de la pression.....	36
II.5. Les propriétés électroniques	37
II.5.1. La structure de bande	37
II.5.2. Densité d'états électronique.....	38
II.6. Propriétés optiques	41
9. Références : Chapitre 2	46
Conclusion Générale	48
Résumé	49

Liste des Figures

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité	3
Figure I : 1 : organigramme de calcul auto-cohérent.....	14
Figure I : 2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	16
Figure I : 3 : L'organigramme des programmes du code Wien2k	21
Chapitre II : Résultats et discussion	26
Figure II.1 : Représentation de la structure cristalline en utilisant le programme de visualisation3D VESTA du MgNiO ₂ (a)	28
Figure II.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume.	30
Figure II.3 : l'origine du magnétisme dans la matière.	31
Figure II.4 : l'origine du magnétisme au niveau d'électron.	31
Figure II.5 : l'origine du magnétisme au niveau d'atome.....	32
Figure II.6 : L'origine du magnétisme au niveau de la matière (les différents cas de l'interaction d'échange entre les moments magnétiques des atomes).	33
Figure II.7 : Variation du moment magnétique total et partiel en fonction du volume.	36
Figure II.8 : La structure de bandes du composé MgNiO ₂ obtenue par GGA-PBE.	38
Figure II.9 : Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé MgNiO ₂	39
Figure II.10 : La partie réelle et imaginaire calculée de la fonction diélectrique pour MgNiO ₂ avec approximation en TB-mBJ	43
Figure II.11 : l'or Coefficient d'absorption de MgNiO ₂ dans l'approche TB-mBJ	44
Figure II.12 : Conductivité optique de MgNiO ₂ en utilisant l'approche TB-mBJ... ..	44
Figure II.13 : Réflectivité optique de MgNiO ₂ en utilisant l'approche TB-mBJ.. ..	45

Liste des Tableaux

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité	3
Tableau I. 2 : Comparaison entre les deux méthodes Hartree-Fock et la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	8
Chapitre II : Résultats et discussion	26
Tableau II.1 : The calculated atomic positions using PBE-Sol approximations of MgNiO ₂ compound.....	28
Tableau II.2 : The calculated equilibrium lattice constants, bulk modulus, and cohesive energy for compound obtained by using PBE-SOL approximations..	29

Listes des Acronymes et Symbole

AM0	:	Air mass at a solar zenith angle of 0 degrees
AM1.5	:	Air mass at a solar zenith angle of 48.19 degrees
BOA	:	Born-Oppenheimer approximation
BZ	:	Brillouin zone
CB	:	Conduction band
CBM	:	Conduction band minimum
CIGS	:	$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$
CIS	:	CuInSe_2
CGS	:	CuGaSe_2
CTGS	:	$\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$
CTS	:	Cu_2SnS_3
CTSS	:	$\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{SixS}_3$
CZTS	:	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
CZTSe	:	$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$
CZTSSe	:	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Sex})_4$
DFT	:	Density functional theory
DOS	:	Density-of-states
EHPs	:	Electron-hole pairs
GGA	:	Generalized gradient approximation
HF	:	Hartree-Fock
IBZ	:	Irreducible Brillouin zone
KS	:	Kohn-Sham
LDA	:	Local density approximation
PAW	:	Projector augmented wave
PBE	:	A simplified GGA
PES	:	Potential energy surface
PV	:	Photovoltaic

HSE06 : Heyd-Scuseria-Ernzerhof exchange-correlation functional with standard values

Introduction Générale :

Avec la nouvelle tendance mondiale vers les énergies renouvelables, la recherche scientifique, tant dans ses formes expérimentales que théoriques, a commencé à s'accélérer vers l'exploitation d'un des moyens d'énergie permanents les plus importants, à savoir l'énergie solaire, où l'énergie lumière est convertie à l'énergie électrique telle que les panneaux solaires et les systèmes photovoltaïques [1,2].

L'idée de base de l'invention des panneaux solaires remonte à la possibilité remarquée de générer l'énergie électrique en exposant certains matériaux aux rayons lumineux. Après cette découverte, de nombreuses études ont suivi, y compris la découverte de l'élément sélénium, qui a fortement affecté le progrès de cet aspect technologique et son exploitation dans plusieurs domaines tels que les ordinateurs et les satellites. L'efficacité de ces technologies photovoltaïques dépend de nombreux facteurs, dont peut-être le plus important est la nature des matériaux dont elles sont faites.

L'un des principaux obstacles à l'implémentation des panneaux solaires en tant que technologie de génération d'énergie est son coût relativement élevé. Les panneaux solaires inorganiques en film mince sont une technologie expérimentée qui offre des réductions significatives de coûts par rapport à la technologie photovoltaïque cristalline, qui est actuellement la technologie PV dominante sur le marché. Parmi ceux-ci les composés d'oxyde de Delafossite sont une famille de matériaux avec une structure cristalline unique et des propriétés électroniques intéressantes. Ces matériaux sont composés de métaux de transition tels que le cuivre, le nickel et le cobalt, ainsi que de l'oxygène et parfois d'autres éléments. La structure cristalline se compose de couches d'ions métalliques de transition sandwichés entre les ions d'oxyde, formant un réseau tridimensionnel. Les composés d'oxyde de Delafossite ont été étudiés pour leurs applications potentielles dans une variété de domaines, y compris la technologie des batteries, la catalyse et la détection des gaz. Leurs propriétés électroniques, telles que la conductivité électrique élevée et le comportement magnétique, les rendent des candidats prometteurs pour une utilisation dans les appareils électroniques. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour comprendre pleinement les propriétés et les applications potentielles de ces matériaux

Cemémoire représente des recherches et des analyses effectuées au cours des trois dernières mois. Il est organisé en deux chapitres, chacun ayant un objectif spécifique. le premier contient une étude théorique en général pour tout système cristallin fondé sur les lois et les fondements de la mécanique quantique, dans l'étude des lattices de cristaux réguliers et abrégé dans le temps indépendant équation d'onde de Schrödinger, qui décrit un système composé d'un grand nombre d'électrons et de noyaux en mouvement et interagissant les uns avec les autres, puis nous soulignons les approximations les plus importantes qui ont été adoptées pour simplifier la solution de l'équation de Schroedinger comme l'approximation Born-Oppenheimer, l' approximation de Hartry, la rapprochement Hartry-Fock et la théorie de la fonction de densité, En outre, nous présentons les deux approximations les plus importantes pour l'estimation de l'interaction de liaison d'échange entre les électrons, puis nous expliquons la méthode d'onde de plan plein potentiel augmentant linéairement FP-LAPW et enfin et la description des différents logiciels utilisés pour les propriétés étudiées. Le deuxième chapitre va plus en détail calcul des propriétés structurales par approximations GGA et a déterminé certaines propriété structurale du composé $MgNiO_2$ en tant que constante cellulaire, module de compressibilité et énergie cohésive. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) sera utilisée comme outil principal de l'étude. Dans la première étape, nous effectuerons une stabilité de phase structurale de différentes phases potentielles du composé. Nous avons étudié le comportement électronique du composé, où nous avons déterminé la valeur de l'écart énergétique pour chacun d'eux, ainsi que les orbitales électroniques contribuant à chaque bande d'énergie en étudiant la densité des courbes d'état, en plus de déterminer le type de liaisons entre les atomes basé sur les courbes de distribution de densité de charge dans la région interstitielle. En ce qui concerne les propriétés optiques, nous avons étudié à la fois le coefficient d'absorption, de réflexion et le coefficient de conductivité, tout en comparant tous les résultats obtenus avec ce qui a été obtenu dans d'autres recherches scientifiques.

References

- [1] L. Hong, H. Yao, Z. Wu, Y. Cui, T. Zhang, Y. Xu, R. Yu, Q. Liao, B. Gao, K. Xian, Eco-compatible solvent-processed organic photovoltaic cells with over 16% efficiency, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1903441
- [2] J. Gong, C. Li, M.R. Wasielewski, *Advances in solar energy conversion*, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 1862–1864.

1- L'équation de Schrödinger

En 1926, le physicien Erwin Schrödinger[1] a proposé dans le cadre de la théorie quantique une équation aux dérivées partielles connue aujourd'hui sous le nom d'équation de Schrödinger, dont la solution permet de décrire l'état quantique instantané du système à travers sa fonction d'onde, qui comprend toutes les informations sur le système étudié[2-4]. L'expression de l'équation de Schrödinger est donnée par :

$$H\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (1)$$

Les deux vecteurs \vec{R}_I et \vec{r}_i sont les coordonnées des noyaux (I) et des électrons (i).

H : opérateur Hamiltonien non relativiste associé à la somme de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système.

E : énergie de l'état stationnaire.

Ψ : fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons et des noyaux.

Le système hamiltonien -constitué des noyaux et d'électrons- comprend l'énergie cinétique des électrons, des noyaux et des noyaux, ainsi que les énergies d'interaction (électron-électron, électron-noyau, noyau-noyau), où l'expression de l'effet hamiltonien total du système est donnée par l'expression suivante :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (2)$$

Où $T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla}_i^2$ → Terme d'énergie cinétique d'électrons (m_i la masse de l'électron i).

$T_N = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2m_I} \vec{\nabla}_I^2$ → Terme d'énergie cinétique du noyau (m_I la masse du noyau I).

$V_{N-N} = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$ → Terme du potentiel d'interaction noyau – noyau.

$$V_{e-N} = \sum_{I,j} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_j|} \rightarrow \text{Terme du potentiel d'interaction électron - noyau.}$$

$$V_{e-e} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \rightarrow \text{Terme du potentiel d'interaction électron-électron.}$$

$|R_\alpha - R_\beta|$ → La distance entre les deux noyaux α et β

$|r_i - R_\alpha|$ → La distance entre le noyau α et l'électron i

$|r_i - r_j|$ → La distance entre les deux électrons i et j .

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un système composé d'un grand nombre d'électrons et de noyaux n'est pas facile en pratique, car il n'est pas possible d'en obtenir une solution exacte mais des solutions approximatives après introduire des simplifications et des approximations afin d'obtenir une solution approximative plus proche de la solution réelle.

2- Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer[5], qui a été réalisée par les deux scientifiques Max Born et Robert Oppenheimer en 1927, a permis de séparer le mouvement des noyaux et le mouvement des électrons. Le noyau, malgré son mouvement, reste très proche de son équilibre par rapport aux électrons, qui sont très rapides, et donc il est possible de négliger l'énergie cinétique des noyaux par rapport à l'énergie cinétique des électrons et de considérer l'énergie d'interaction noyau-noyau comme une quantité constante ($V_{nn} = \text{Constante}$)[6,6,7].

Selon l'approximation de Born-Oppenheimer on réécrit la fonction d'onde totale du système $\Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$ sous la forme d'un produit d'une fonction électronique $\Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$ et d'une fonction nucléaire $\Psi_n(\vec{R}_I^0)$, ainsi, on peut séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Alors la fonction d'onde s'écrit :

$$\Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = \Psi_n(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) \quad (3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [T_e + V_{ee} + V_{en}] \Psi_e (\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = E_e (\vec{R}_I^0) \Psi_e (\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) \\ [T_n + V_{nn} + E_e (\vec{R}_I^0)] \Psi_n (\vec{R}_I^0) = E \Psi_n (\vec{R}_I^0) \end{array} \right. \quad (4)$$

3- Les approximations de Hartree et Hartree-Fock (HF)

L'approximation de Hartree-Fock [8,9] a été proposée pour modifier et corriger les défauts de l'approximation de Hartree. L'idée présentée par Hartree en 1928 [5-7] est de considérer tous les électrons comme des particules identiques ou chaque électron se déplace indépendamment des autres particules et sans interaction avec d'autres particules. Dans cette approximation, Hartree traite les interactions entre électrons comme des particules portant une charge sans tenir compte de l'état de spin, c'est-à-dire que les interactions qui se produisent entre elles sont des interactions de répulsion coulombienne, en négligeant à la fois les termes de corrélation et d'échange. De plus, la fonction d'onde n'a pas pris en compte le principe d'exclusion de Pauli et n'est donc pas « antisymétrique » dans un champ moyen causé par l'influence d'autres particules et ceci est basé sur l'approximation de particules indépendantes [10,11].

L'un des inconvénients de l'approximation de Hartree est qu'elle ne prend pas en compte le spin des électrons et le principe d'exclusion de Pauli [3,4]. Mais le point positif de cette approximation est sa simplification de l'équation de Schrödinger, où elle est passée du traitement d'un grand nombre d'électrons à l'étude d'un seul électron, de sorte que l'hamiltonien total H des électrons est la somme des hamiltoniens h_i de chaque électron « i », tandis que la fonction d'onde totale du système électronique représente par produire les fonctions d'onde individuelles de chaque électron. Enfin, l'énergie totale du système électronique est la somme des énergies individuelles des électrons. L'équation hamiltonienne pour un électron, selon l'approximation de Hartree, est donnée comme suit :

$$H = \sum_i h_i$$

$$(5) h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \sum_l \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l^0|} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$\Psi_e = \prod_i \Psi_i$$

$$E_e = \sum_i \varepsilon_i$$

En 1930, Fock [3,4,10,12–18] a rectifié et a apporté des modifications à la méthode de Hartree, où il remplaça les fonctions d'onde de l'électron par un déterminant de Slater [19], ce qui lui permit de prendre en compte l'effet d'échange que Hartree négligeait. De cette façon, l'interaction entre les électrons prend en compte l'interaction coulombienne entre la charge négative des électrons ainsi que l'effet d'échange, et ainsi les fonctions précédentes ont été remplacées par des fonctions antisymétriques, et donc Fock a introduit le terme de spin dans son traitement des interactions entre électrons et a remplacé la fonction d'onde du système électronique par un déterminant de Slater [19] exprimé par la formule :

$$(6) \quad \Psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_1(\vec{r}_3) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_3) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \Psi_3(\vec{r}_1) & \Psi_3(\vec{r}_2) & \Psi_3(\vec{r}_3) & \dots & \Psi_3(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \Psi_N(\vec{r}_3) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est un facteur de normalisation.

4- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur l'idée de réécrire l'hamiltonien de l'électron en fonction de la densité électronique au lieu d'utiliser des fonctions d'onde. Cette théorie a connu un grand développement par les chercheurs avec leurs travaux théoriques, dont Dirac [20], Slater [21], Rothenburg et Kohn [22].

La première découverte de la théorie DFT a eu lieu en 1927 dans les travaux de Thomas et de Fermi [23,24] où ils ont créé l'idée principale d'exprimer l'énergie totale d'un système

électronique en fonction de la densité électronique en considérant le système électronique comme un gaz d'électrons homogène et régulier. L'idée faite par les deux scientifiques, Thomas et Fermi, a été réalisée par la partition continue de la région de Brillouin (sans tenir compte des corrélations entre les électrons) afin d'atteindre des parties où la densité électronique est constante dans chaque partition. Les expressions de la densité d'un gaz électronique homogène et de son énergie cinétique sont données, respectivement, par les deux formules :

$$(7)\rho = \frac{1}{3\pi^2} E_f^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$(8)E_c = \frac{3}{5} \left(\frac{h^2}{2m_e}\right) (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{2}}$$

Ce qui suit est un tableau réalisé par le docteur « SaadEssaoudSaber » dans sa thèse de doctorat intitulée « Les composés à base de manganèse : investigation théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques » dans laquelle il a présenté une explication et une comparaison entre la méthode Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité et les caractéristiques de chaque méthode[3].

5- **Tableau I. 1:** Comparaison entre les deux méthodes Hartree-Fock et la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La méthode HF	DFT
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Principe : Résoudre l'équation de Schrödinger en considérant les fonctions d'ondes comme variable de base. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Principe : Résoudre l'équation de Schrödinger en considérant la densité électronique comme variable de base.
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Basée sur la théorie du champ moyen. ✓ Permet de calculer les fonctions d'ondes et les énergies propres pour obtenir l'énergie de l'état fondamental. ✓ Dépend du grand nombre de variables, ce qui rend l'équation très compliquée et prend beaucoup de temps. ✓ Les fonctions d'ondes qui sont les solutions obtenues de l'équation de Schrödinger n'ont pas de signification physique. ✓ Ne tient pas en compte les termes de corrélations. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Basée sur les deux théorèmes de Hohenberg-Sham et passe de l'équation de Schrödinger vers les équations de Kohn-Sham pour trouver la solution. ✓ Utilise la densité électronique qui a un sens physique. ✓ Permet de réduire le nombre de variable ce qui rend l'équation plus simple et plus rapide par rapport à la méthode HF. ✓ Permet de Traiter les termes de corrélations.

4-1 Formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est d'écrire l'énergie totale d'un système contenant plusieurs électrons en interaction en fonction de la densité électronique, c'est-à-dire le calcul de l'énergie du système basé sur la densité électronique au lieu de sa fonction d'onde, où la densité électronique l'expression est donnée par la formule :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (9)$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur deux axes principaux :

I. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes présentés par Hohenberg et Cohen en 1964, [25–27] sont considérées comme la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité, ces deux théorèmes sont prouvés dans les articles [28–31].

A-1) Premier théorème :

L'énergie totale d'un système électronique est une fonctionnelle de la densité électronique pour un potentiel externe $V(r)$ de sorte qu'il est possible de connaître toutes les propriétés du système lors de la détermination de la densité électronique.

$$(10) E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}^3$$

Où $F[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ universelle indépendante du système et du potentiel extérieur $V(\vec{r})$ créée par les noyaux (d'attraction électrons-noyaux) [28] et elle représente les contributions de l'énergie cinétique et des interactions entre les électrons [3,28].

Le potentiel extérieur et la fonctionnelle universelle $F[\rho]$ sont exprimés sous la forme :

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = -\sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (11)$$

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho] \quad (12)$$

Où Z_A est la charge du noyau, r_{iA} est la distance entre le noyau A et l'électron i.

A-2) Deuxième théorème :

La deuxième théorie stipule que pour obtenir l'énergie totale de l'état de base du système électronique, il suffit de trouver la densité électronique correspondant qui rend la fonction de densité à sa valeur minimum.

$$E(\rho_0(\vec{r})) \leq E[\rho(\vec{r})]$$

$$(13) E(\rho_0) = \text{Min} E(\rho) \lim_{\rho \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \sum_i V_{ext} + V_{ee} | \Psi \rangle$$

Pour obtenir la densité électronique correspondant de l'état fondamental, en appliquant le principe variationnel[32], qui exprime le différentiel de l'énergie totale en termes de densité électronique :

$$\frac{dF[\rho(r)]}{d\rho(r)} + V(r) = 0 \quad (14)$$

Par conséquent, si la densité électronique qui minimise la fonctionnelle d'énergie est connue, on peut facilement déterminer la fonction d'onde et l'énergie exacte de l'état fondamental.

II. L'équation de Kohn –Sham

L'étude d'un système électronique d'électrons en mouvement et en interaction est difficile mathématiquement de décrire à la fois l'énergie cinétique et les interactions électron-électron en termes de la densité électronique.

Le début de la résolution de ce problème date à 1965 quand les deux scientifiques, Kohn et Sham[33] ont proposé l'idée initiale de remplacer le système électronique réel par un système fictif dans lequel le comportement de l'électron est indépendant, non corrélé et sans interaction avec d'autres électrons et il affectait uniquement par le potentiel effectif (le potentiel de Kohn-Sham), qui inclut le potentiel extérieur résultant de l'effet des noyaux en plus le potentiel résultant de l'effet du reste des particules sur cet électron [3,34,35].

$$T_R = T_f + T_c$$

$$(15) T_c = \langle \Psi | T | \Psi \rangle - \langle \varphi | T_s | \varphi \rangle$$

L'interaction V_{ee} entre électrons dans le système réel, elle s'écrit dans la relation suivante :

$$\langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle = U_H + U_x + U_c \quad (16)$$

où les termes représentent :

U_H : l'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons (potentiel de Hartree)

U_x : l'énergie d'échange entre électrons de même spin.

U_c : l'énergie de corrélation entre les électrons.

L'équation de Cohn-Sham pour un système électronique est donnée en fonction de l'énergie cinétique de l'électron : énergie potentielle externe, interaction de Hartree et énergie d'échange-corrélation comme suit :

✓ L'énergie cinétique d'un électron dans un système ficti:

$$(17) T_s[\rho] = \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right| \varphi_i \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \varphi_i \nabla^2 \varphi_i^* dr_i$$

• Le potentiel extérieur généré par l'effet des noyaux (interaction noyau-électron) :

$$(18) V_{NE}[\rho] = - \int \sum_{I,i} \frac{Z_I \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_I - \vec{r}|} dr$$

• Le potentiel de Hartree (interaction coulombienne électron-électron)

$$(19) U[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr'$$

• L'énergie de corrélation-échange, qui est la somme des termes de corrélation et d'échange, et elle n'a pas une expression mathématique exacte, mais elle est estimée par des approximations

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

Et enfin, l'équation de Cohen-Sham s'écrit comme suit [36–38] :

$$H_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = [T_s[\rho] + V_{KS}(\vec{r})]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon^{KS}\varphi_i(\vec{r})$$

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})$$

$$(20)E[\rho] = T_s[\rho] + V_{NE}[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

B-1) Solution de l'équation de Kohn –Sham

La résolution de l'équation de Cohn-Sham dépend de deux étapes de base :

- La première étape : déterminer tous les termes du potentiel effectif de Kuhn-Sham, c'est-à-dire il faut déterminer le potentiel d'échange-corrélation E_{xc} puisque ce terme n'a pas de formule mathématique mais il est estimé par des approximations.
- La deuxième étape : trouver les fonctions d'onde (orbitales de Cohn-Sham), qui sont des solutions à l'équation de Cohn-Sham, qui sont données par la relation[3]:

$$(21)\varphi_{KS}(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\vec{r})$$

Où $\varphi_i(\vec{r})$ sont les fonctions de base et C_{ij} sont les coefficients de développement.

$$\sum_j C_{ij} H_{KS} |\varphi_j\rangle = \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle$$

$$\langle \varphi_k | \sum_j C_{ij} H_{KS} |\varphi_j\rangle = \langle \varphi_k | \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle$$

$$(22)\sum_j (\langle \varphi_k | H_{KS} | \varphi_j \rangle - \varepsilon_{KS} \langle \varphi_k | \varphi_j \rangle) C_{ij} = 0$$

Il reste de déterminer les coefficients C_{ij} . Par l'insertion d'une base développée dans l'équation de Kohn et Sham.

L'équation de Kuhn-Sham est résolue selon une boucle itérative illustrée par la figure (1.I), où le processus est démarré en utilisant une densité initiale ρ_{in} pour la première itération, cette densité est utilisée pour résoudre l'équation de Kuhn-Sham, ensuite, On utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de Kohn-Sham, et on résout les équations pour les coefficients d'expansion afin d'obtenir les orbitales de Kohn-Sham.

Après cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} , on fait un test (si la densité ou l'énergie a beaucoup changé on retourne à la première étape, si non, on mélange les deux densités de charge ρ_{out} et ρ_{in} de la manière suivante[3] :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \rho_{\text{out}}^i \quad (23)$$

Ainsi la procédure itérative peut être répétée jusqu'à ce que la condition de de la convergence soit réalisée[3].

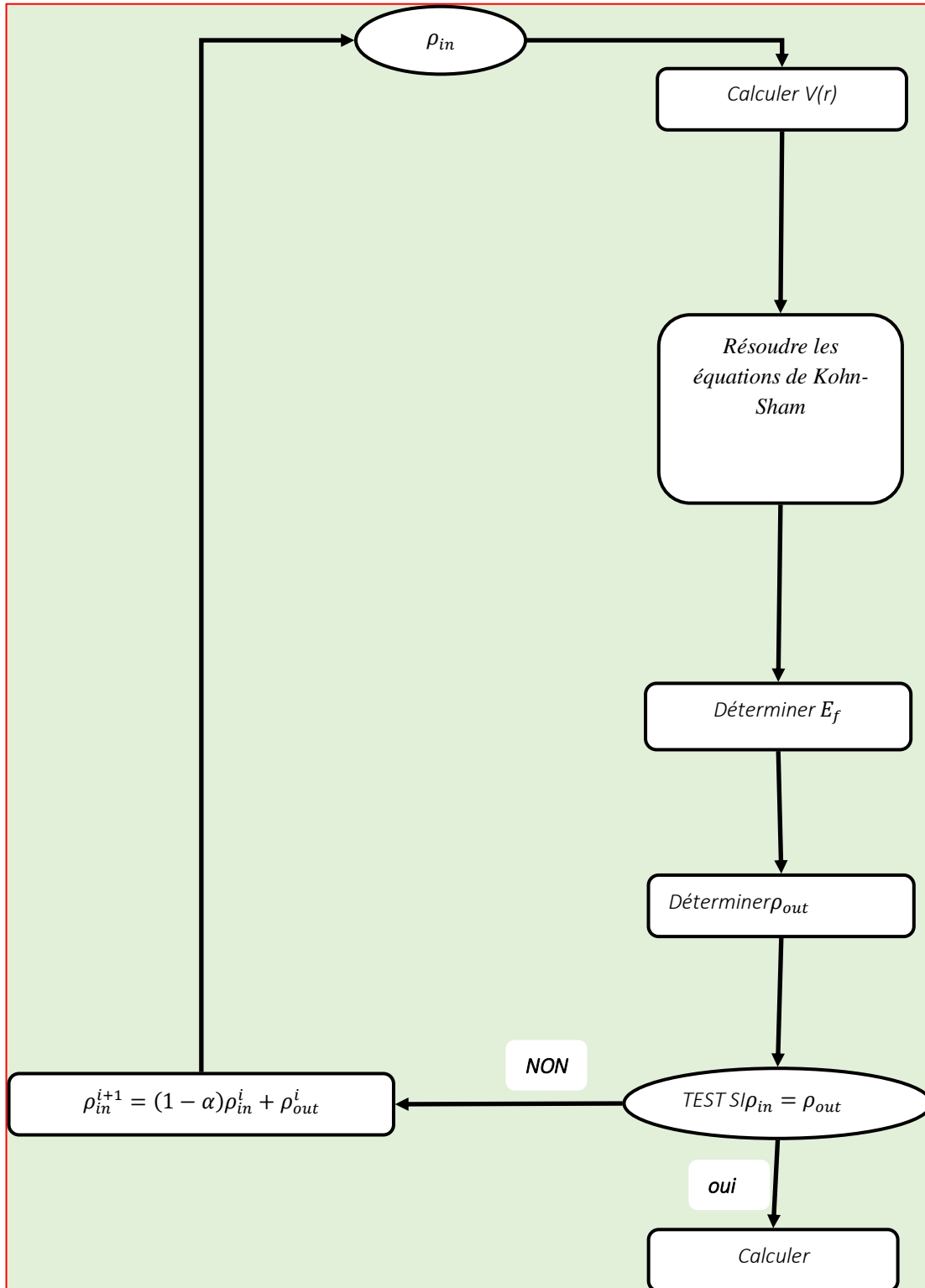


Figure I. 1:organigramme de calcul auto-cohérent.

5- Les différents types d'approximation de la $E_{xc}[\rho]$

5-1 Approximation de la densité locale (LSDA)

Cette approximation a été utilisée car nous ne connaissons pas le terme analytique pour l'énergie de corrélation - l'échange entre électrons. Elle a été présentée par chacun des deux scientifiques, Cohen-Sham en 1964 [30], où l'expression de l'énergie de corrélation - échange et le potentiel en termes de la densité électronique sont donnés comme suit :

$$E_{XC}^{LSDA} = \int \rho(\vec{r}) E_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}$$

$$(24) V_{xc} = \frac{dE_{XC}^{LSDA}[\rho]}{d\rho} = \varepsilon_{XC}^{LSDA} + \rho(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{XC}^{LSDA}}{d\rho}$$

En considérant le cas du spin (spin up or down), la densité électronique totale devient la somme des deux densités électroniques

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (25)$$

L'équation de Cohen-Sham pour les deux spins sous la forme [3]:

$$(26) \left\{ \begin{array}{l} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\uparrow}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_{\text{KS}}^{\uparrow} \varphi_i(\vec{r}) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\downarrow}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_{\text{KS}}^{\downarrow} \varphi_i(\vec{r}) \end{array} \right.$$

Le potentiel effectif pour les deux spins s'écrit sous la forme [3]:

$$(27) \left\{ \begin{array}{l} V_{\text{eff}}^{\uparrow}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}^{\uparrow} = V_{\text{ext}} + \frac{d\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\uparrow}(\vec{r})} \\ V_{\text{eff}}^{\downarrow}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}^{\downarrow} = V_{\text{ext}} + \frac{d\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\downarrow}(\vec{r})} \end{array} \right.$$

5-2 Approximation du gradient généralisé GGA

L'un des inconvénients de l'approximation LSDA est qu'elle considère que la densité électronique homogène dans tout l'espace cristallin et elle est uniformément répartie, ce qui est incorrect, notamment dans les matériaux magnétiques, car les interactions entre électrons prennent en compte à la fois la charge et l'état de spin. Une nouvelle approximation a donné une idée différente à la première méthode, où la fonctionnelle d'énergie totale du système électronique est écrite en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ [39] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (28)$$

6- La méthode des ondes planes (APW)

Dans cette méthode, Slater [19] utilise l'approximation Muffin-Tin [40] de sorte qu'il a divisé l'espace cristallin en deux régions comme le montre la figure Ie. Dans cette approximation, il a considéré les atomes comme des sphères non chevauchantes avec rayons R_i , à l'intérieur des sphères on trouve les électrons du cœur qui sont près du noyau et bien attachés entre eux, ces électrons se comportent comme s'il était dans un atome isolé et ils sont décrits par les orbitales atomiques. Dans l'espace qui reste entre les sphères (la région interstitielle) nous trouvons les électrons de valence qui sont plus loin du noyau et moins attachés et plus libres par rapport aux électrons de la première région.

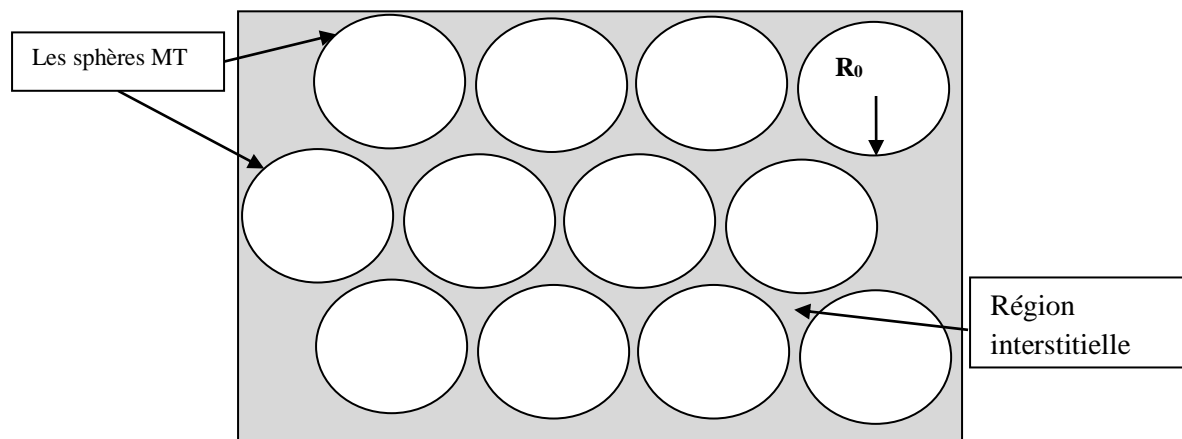


Figure I. 2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Selon l'approximation de Slater, les électrons du cœur situés à l'intérieur de sphère sont soumis au potentiel sphérique, par contre, dans la région interstitielle le potentiel est constant. Alors, le potentiel dans les deux régions est donné sous la forme :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r \leq R_0 \\ 0 & r > R_0 \end{cases}$$

De plus, les ondes qui décrivent le comportement des électrons à l'intérieur des sphères MT diffèrent de celles de la région interstitielle, elles sont décrites par des ondes planes dans la région interstitielle, tandis qu'à l'intérieur des sphères par des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques. Les deux différentes fonctions d'onde sont données par l'expression suivante :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \leq R_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_0 \end{cases} \quad (29)$$

Où Ω : Le volume de cellule

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques

A_{lm} : Les coefficients du développement

U_l la solution régulière de l'équation de Schrödinger donnée par [41]:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) \right) r U_l = E_l U_l \quad (30)$$

Où E_l : Un paramètre d'énergie.

7- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

L'inconvénient qui résulte de l'application de la méthode APW est qu'elle est très lente dans les calculs à cause de la fonction radiale U_l qui est commune, il est difficile de définir la fonction radiale pour chaque valeur d'énergie E_l , pour ces raisons, Anderson [42] à apporter des améliorations à la méthode APW [43] en utilisant le développement de Taylor pour écrire les fonctions radiales $U_l(r)$ sous la forme suivante :

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E_l - E) \left. \frac{dU_l(r, E)}{dE} \right|_{E=E_l} + \mathcal{O}(E_l - E)^2 \quad (31)$$

Où le terme $\mathcal{O}(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique.

Après plusieurs simplifications, il a obtenu l'expression de potentiel à l'intérieur et à l'extérieur des boules Muffin-Tin comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm}^m V_{lm}(r) Y_{lm} & r \leq R_0 \\ \sum_{lm}^m V_k(r) e^{ikr} & r > R_0 \end{cases} \quad (32)$$

Ainsi que les fonctions d'onde à l'intérieur des sphères en termes de fonctions radiales et leurs dérivées. Où les fonctions d'onde s'écrivent comme suit [44,45]:

$$\Phi_{\vec{k}+\vec{g}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r \leq R_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{g})\vec{r}} & r > R_0 \end{cases} \quad (33)$$

Tel que :

\vec{k} : représente le vecteur d'onde.

\vec{g} : est le vecteur du réseau réciproque.

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

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

On peut déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} , pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome. En appliquant les conditions de continuité des fonctions de base au voisinage de la limite des sphères. Après certaines simplifications on trouve la formule de coefficient A_{lm} et B_{lm} sous les formes suivantes :

$$A_{lm} = \frac{4\pi r_0^2 i^L}{\sqrt{\Omega}} Y_{lm}^*(K+G) a_l(K+G) \quad (34)$$

$$B_{lm} = \frac{4\pi r_0^2 i^L}{\sqrt{\Omega}} Y_{lm}^*(K+G) b_l(K+G) \quad (35)$$

8- Le code de simulation WIEN2K

Avec le développement technologique, en particulier les langages de programmation, les chercheurs de l'Institut de chimie des matériaux de Vienne ont pu concevoir le programme wien2k [31], qui est considéré comme l'un des programmes les plus importants utilisés pour étudier les propriétés des matériaux solides. Ce programme se compose de nombreux sous-programmes écrits en langage Fortran, ces derniers sont des algorithmes pour les équations du système cristallin traitées selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui adoptent la méthode des ondes planes linéairement incrémentales de la latence complète FP-LAPW comme un moyen de calculer à des algorithmes afin d'étudier les propriétés des composés [10].

Les sous-programmes les plus importants et sa fonction dans les différents programmes Wien2k sont indiqués dans le diagramme présenté à la Figure I.2 et sont organisés comme suit : [10]:

- ✓ **NN** : Ce sous-programme calcule les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique.
- ✓ **SGROUP** : détermine le groupe spatial du composé.
- ✓ **SYMMETRY** : est un programme qui détermine le nombre de symétrie et les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure.
- ✓ **LSTART** : produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bandes.

- ✓ **KGEM** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère}Z.B.
- ✓ **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART.

Après le dernier sous-programme ; on entre à une boucle des calculs SFC et par conséquent on va passer aux cinq étapes :

- ✓ **LAPW0 (POTENTIEL)** : utilise la densité d'électrons totale pour calculer le potentiel coulombien et d'échange (potentiel de Hartree-Fock). En plus de ça, il divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle.
- ✓ **LAPW1 (BANDES)** : calcul les valeurs propres et les fonctions d'ondes pour les électrons de valence à partir de la résolution de l'équation (III.1).
- ✓ **LAPW2 (RHO)** : calcul les densités d'électron de valence qu'ils obtiennent dans l'étape LAPW0.
- ✓ **LCORE** : calcule les valeurs propres et les fonctions d'ondes afin d'obtenir les densités des électrons du cœur.
- ✓ **MIXER** : calculer la nouvelle densité par le mixage

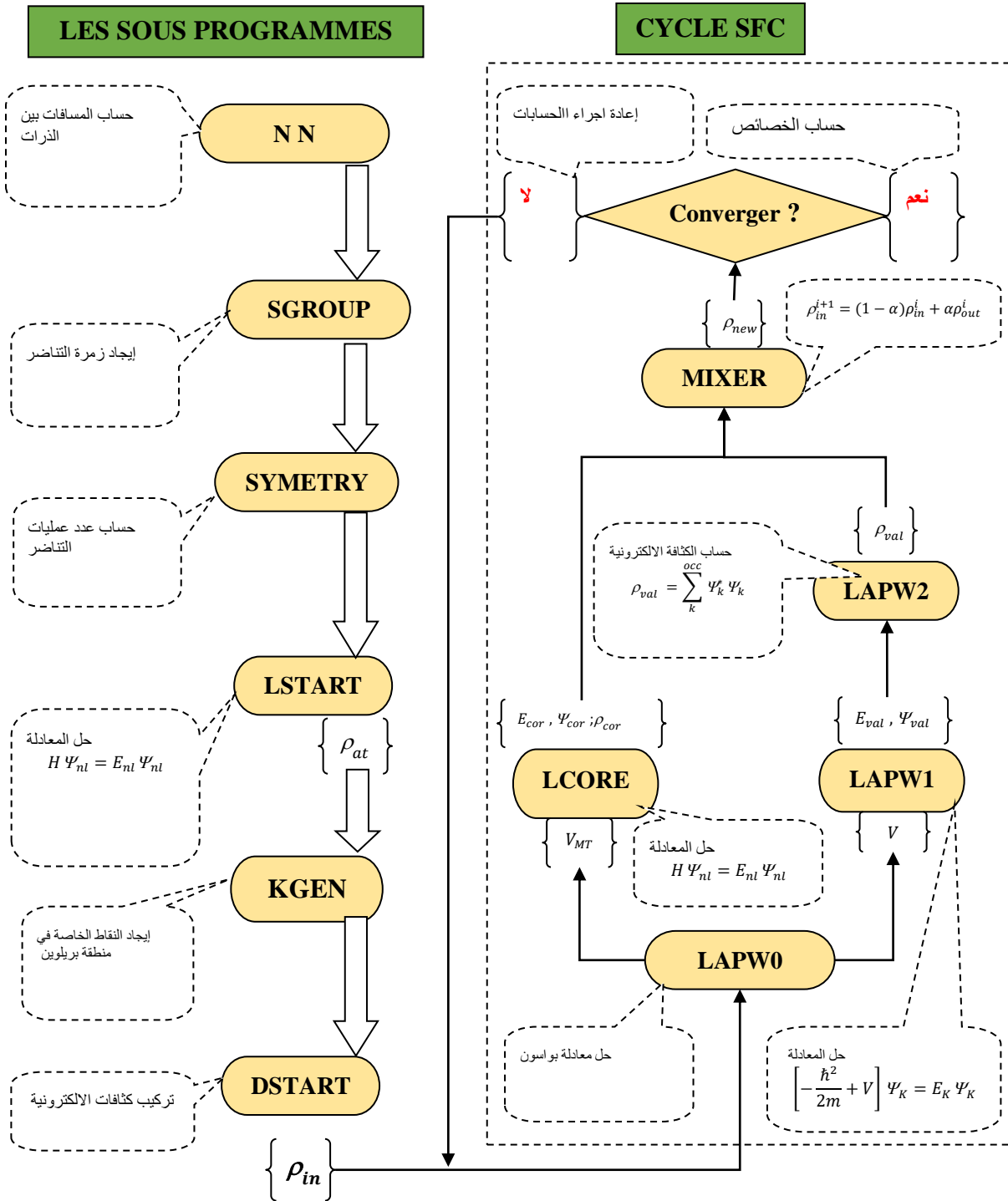


Figure I. 3 : L'organigramme des programmes du code Wien2k [10].

9- Références :

- [1] E. SCHROEDINGER, Quantization as a Problem of Proper Values (Part I), *Annalen Der Physik*. (1926). <https://ci.nii.ac.jp/naid/10022177951/en/>.
- [2] S.S. Essaoud, M. Imadalou, D.E. Medjadi, Microscopic Study of Correlations in Finite Fermionic Systems by Breaking the Axial Symmetry, *Int. J. Modern Theo. Physics*. 5 (2016) 8–21.
- [3] S. Saad Essaoud, Les composés à base de manganèse: investigation théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques, 2020. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30742.68169>.
- [4] S. Saad Essaoud, Etude microscopique des corrélations dans les systèmes fermioniques finis en brisant la symétrie axiale, 2013. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19283.71203>.
- [5] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen Der Physik*. 389 (1927) 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [6] J.-M. Combes, P. Duclos, R. Seiler, The born-oppenheimer approximation, in: *Rigorous Atomic and Molecular Physics*, Springer, 1981: pp. 185–213.
- [7] R.G. Woolley, B.T. Sutcliffe, Molecular structure and the born—Oppenheimer approximation, *Chemical Physics Letters*. 45 (1977) 393–398.
- [8] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, *Сборник Статей к Мультимедийному Электронному Учебно-Методическому Комплексу По Дисциплине «физика Атома и Атомных Явлений»/Отв. Ред. Шундалов МБ; БГУ, Физический Факультет*. (1928).
- [9] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part IV. Further results relating to terms of the optical spectrum, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1929: pp. 310–314.
- [10] G. Shadmon, I. Kelson, Multi-determinantal hartree-fock theory, *Nuclear Physics A*. 241 (1975) 407–428. [https://doi.org/10.1016/0375-9474\(75\)90395-4](https://doi.org/10.1016/0375-9474(75)90395-4).
- [11] J.F. Berger, *Approches de champ moyen et au-delà*, (1991).

- [12] V. Fock, „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium, Zeitschrift Für Physik. 62 (1930) 795–805.
- [13] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, Physical Review. 81 (1951) 385.
- [14] C.F. Fischer, Hartree–Fock method for atoms. A numerical approach, (1977).
- [15] J.G. Valatin, Generalized hartree-fock method, Physical Review. 122 (1961) 1012.
- [16] I. Mayer, The spin-projected extended Hartree-Fock method, in: Advances in Quantum Chemistry, Elsevier, 1980: pp. 189–262.
- [17] R. Dovesi, R. Orlando, C. Roetti, C. Pisani, V.R. Saunders, The Periodic Hartree-Fock Method and Its Implementation in the Crystal Code, Physica Status Solidi (b). 217 (2000) 63–88.
- [18] R. Sure, S. Grimme, Corrected small basis set Hartree-Fock method for large systems, Journal of Computational Chemistry. 34 (2013) 1672–1685.
- [19] J.C. Slater, Damped Electron Waves in Crystals, Physical Review. 51 (1937) 840–846.
<https://doi.org/10.1103/physrev.51.840>.
- [20] P.A.M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 26 (1930) 376–385.
<https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>.
- [21] J.C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, Phys. Rev. 81 (1951) 385–390.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385>.
- [22] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Physical Review. 136 (1964) B864–B871. <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>.
- [23] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 23 (1927) 542.
<https://doi.org/10.1017/s0305004100011683>.
- [24] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, Zeitschrift Für Physik. 48 (1928) 73–79.

- [25] A. Görling, Density-functional theory beyond the Hohenberg-Kohn theorem, *Physical Review A*. 59 (1999) 3359.
- [26] T.L. Gilbert, Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials, *Physical Review B*. 12 (1975) 2111.
- [27] J. Riess, W. Münch, The theorem of Hohenberg and Kohn for subdomains of a quantum system, *Theoretica Chimica Acta*. 58 (1981) 295–300.
- [28] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, *Density Functional Theory*, (1990).
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-86105-5>.
- [29] V.N. Staroverov, *Density-Functional Approximations for Exchange and Correlation, A Matter of Density*. (2012) 125–156. <https://doi.org/10.1002/9781118431740.ch6>.
- [30] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*. 140 (1965) A1133–A1138.
<https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.
- [31] A.K. Theophilou, The energy density functional formalism for excited states, *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 12 (1979) 5419–5430. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/24/013>.
- [32] R.M. Dreizler, Providência, *Density Functional Methods In Physics*, (1985).
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0818-9>.
- [33] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*. 140 (1965) A1133.
- [34] R. Stowasser, R. Hoffmann, What do the Kohn- Sham orbitals and eigenvalues mean?, *Journal of the American Chemical Society*. 121 (1999) 3414–3420.
- [35] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J.A. Majewski, M. Levy, Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem, *Physical Review B*. 53 (1996) 3764.
- [36] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A. Marques, *A primer in density functional theory*, Springer Science & Business Media, 2003.
- [37] F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, Kohn-Sham density functional theory: predicting and understanding chemistry, *Reviews in Computational Chemistry*. 15 (2000) 1–86.

- [38] J.A. Pople, P.M. Gill, B.G. Johnson, Kohn—Sham density-functional theory within a finite basis set, *Chemical Physics Letters*. 199 (1992) 557–560.
- [39] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Physical Review Letters*. 45 (1980) 566–569. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.45.566>.
- [40] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, Muffin-tin orbitals of arbitrary order, *Physical Review B*. 62 (2000) R16219.
- [41] D D Koelling and G O Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *Journal of Physics F: Metal Physics*. 5 (1975) 2041.
- [42] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Physical Review B*. 12 (1975) 3060–3083. <https://doi.org/10.1103/physrevb.12.3060>.
- [43] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz, Improving the efficiency of FP-LAPW calculations, *Computer Physics Communications*. 126 (2000) 294–309.
- [44] D.R. Hamann, Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials, *Physical Review Letters*. 42 (1979) 662–665. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.42.662>.
- [45] M. Weinert, Solution of Poisson’s equation: Beyond Ewald-type methods, *Journal of Mathematical Physics*. 22 (1981) 2433–2439. <https://doi.org/10.1063/1.524800>.

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, en appliquant ce qu'on a été repris comme partie théorique dans le chapitre 01 sur un système cristallin du composé MgNiO_2 , et nous avons étudié les propriétés structurales du composé MgNiO_2 dans les deux états magnétiques, afin de préciser la phase la plus stable parmi les deux états magnétiques (Ferromagnétique « FM » et paramagnétique « PM »), où nous avons calculé les trois paramètres de la maille, le module de compressibilité et sa dérivée et de l'énergie de cohésion, ensuite, nous avons déterminé le comportement électronique de ce composé dans le point d'équilibre à l'aide de la structures de bandes, et la densité d'états totale et partielles dans les directions de spin « up » et « down ». Enfin nous avons calculé le moment magnétique total qui il est la somme des moments magnétiques des atomes et le moment magnétique de la région interstitielle, et à partir de la valeur du moment magnétique total, nous pouvons identifier la nature magnétique du composé MgNiO_2 (diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique....etc.).

II.2. Détails de calculs

Les résultats obtenus dans ce travail ont été réalisés en utilisant la méthode FP-LAPW[1–6] incorporée dans le code Wien2K [7]. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) telle que développée par Perdew, Burke et Ernzerhof[8] dans les calculs des propriétés structurales et magnétiques, pour les propriétés électroniques et optiques nous avons utilisés l'approxiamtion TB-mbj (telle que développée par Perdew, Burke et Ernzerhof [8]).

Basant sur l'approximation de Muffin-Tin [9], l'espace est divisé en deux régions : à l'intérieure des sphères de muffin-tin (MT) et la région interstitielle entre elles. Les rayons des sphères de Muffin-tin de chaque atome sont : 1.8, 1.9 et 1.6 Bohr pour les atomes Mg, Ni et O respectivement.

Nous indiquons que le critère et la condition de convergence de l'énergie totale dans tous les calculs effectués, est égal à 10^{-4} Ryet nous prenons la valeur -6 eV comme énergie pour séparer les états de valences des états de conduction estégale à -7 eV.La configuration

électronique des trois atomes qui forment le composé MgNiO_2 est donnée :



II.3. Les propriétés structurales

Dans cette partie, nous avons calculé les propriétés structurales du composé MgNiO_2 à l'état fondamental dans les deux arrangements magnétiques (Ferromagnétique et paramagnétique) et d'estimer chacune des paramètres du réseau (a , b et c), les positions atomiques optimales, le module de compressibilité B et sa dérivée B' et l'énergie de cohésion. Ce processus a été réalisé suivant ces trois étapes :

- 1- Déterminer les positions atomiques en utilisant le schéma de minimisation de l'énergie totale et de la force à l'aide de la méthode de Broyden [10].
- 2- Déterminer le volume d'équilibre qui correspond à l'état le plus stable ou nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différents volumes de la maille, en frittant de l'énergie totale de notre cristal en fonction du paramètre de volume en utilisant l'équation de Murnaghan [11].
- 3- Optimiser les deux rapports b/a et c/a avec un volume fixe afin de déterminer les trois paramètres du réseau a , b et c .

II.3.1. La structure Cristalline du composé MgNiO_2

La structure cristalline de composé est MgNiO_2 dessinée dans la figure II.3 en utilisant le programme de visualisation 3D VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [12–15]. Le composé MgNiO_2 se cristallise dans la structure Tetragonal, avec un groupe d'espace ($R-3/m \# 166$) décrite par $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ ou la maille unitaire contient quatre atomes et les constantes de réseau sont : $a = b = 3.346 \text{ \AA}$ et $c = 14.331$. Dans cette structure l'atome de Mg peut occuper les positions $(0, 0, 0)$, l'atome de Ni est situé en $(0.5, 0.5, 0.5)$ et les atomes de O sont placés en $(0.7701, 0.7701, 0.7701)$ et $(0.2298, 0.2298, 0.2298)$.

Avant d'effectuer les calculs, nous avons tout d'abord déterminé les positions atomiques les plus appropriées des atomes du composé.

MgNiO₂ dans la phase magnétique ferromagnétique (FM) et cela se fait en utilisant la méthode de Broyden[11]. Les sites des atomes relaxés de Magnesium, Nickel et le Oxygen la phase tétragoneest présenté dans le Tableau II.1 et les résultats obtenus sont comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques [16-17]. Selon les valeurs des positions atomiques obtenues nous pouvons constater que les résultats obtenus par l'approximation GGA dans l'état ferromagnétique sont en accord avec les autres résultats théoriques.

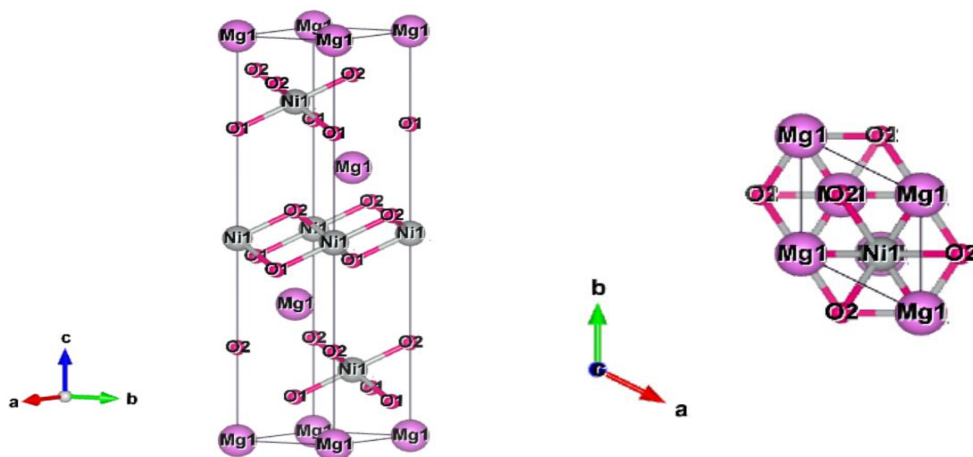


Figure II.1. Représentation de la structure cristalline en utilisant le programme de visualisation3D VESTA du MgNiO₂

Tableau II.1. The calculated atomic positions using PBE-Sol approximations of MgNiO₂ compound.

Materials	Atoms	GGA			Autres travaux		
		x	y	z	x	y	z
	Mg	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MgNiO ₂	Ni	0,5000	0,5000	0,5000	0,0000	0,0000	0,5000
(R-3/m # 166)	O	0,7701	0,77010	0,7701	0,0000	0,0000	0,2508
	O	0,2298	0,2298	0,2298	0,0000	0,0000	0,2508

Tableau II.2: The calculated equilibrium lattice constants, bulk modulus, and cohesive energy for compound obtained by using PBE-SOL approximations.

		a (Å)	c(Å)	B(GPa)	Ecoh(eV/atom)
MgNiO ₂	GGA	3.3463	14,3311	184,9220	5.22
	Theo	3,0014	14,558	-	-

II.3.2. L'état fondamental du MgNiO₂

Après avoir déterminé les positions atomiques de chaque atome composante le composé MgNiO₂ par l'état approximation GGA. Pour cela, nous avons suivi les étapes suivantes :

- 1- Pour chaque État magnétique, nous calculons l'énergie totale des cinq volumes différents de la maille unitaire, puis nous traçons la courbe volume-énergie via en ajustant la courbe Energie-Volume à l'aide de l'équation de Murnaghan [11] suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{II.2})$$

Où E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume d'équilibre, et le module de compressibilité et sa dérivée.

Le module de compressibilité est donné par :

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{II.3})$$

Le volume de l'état fondamentale est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

- 2- Nous dessinons la courbe de variation « énergie-volume » des deux états magnétiques ensemble dans la même figure en déterminant l'état magnétique le plus stable qui correspond à l'énergie totale la plus basse.
- 3- Enfin, nous calculons les constantes du réseau cristallin, après avoir examiné la variation des deux rapports c/a et b/a en fonction de l'énergie.

Les courbes donnant la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux arrangements magnétiques sont présentées dans la Figure II.2.

Cette figure montre que l'état ferromagnétique représenté en couleur rouge à une énergie plus basse par rapport à l'état non magnétique en utilisant l'approximation GGA et donc ce composé dans son état d'équilibre a un comportement magnétique du type Ferromagnétique.

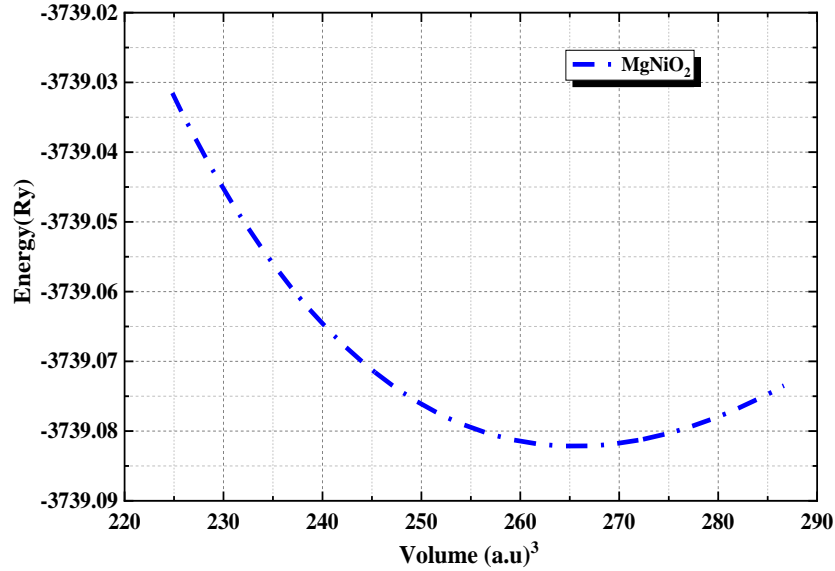


Figure II.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

En ce qui concerne l'énergie de cohésion de la molécule, elle a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$E_{cohésion} = \frac{(E_{atom}^{Mg} + E_{atom}^{Ni} + 2 \times E_{atom}^O) - E_{tot}^{MgNiO_2}}{N_{Mg} + N_{Ni} + N_O} \quad (II.4)$$

Où $E_{tot}^{MgNiO_2}$ est l'énergie totale à l'équilibre. E_{atom}^{Mg} , E_{atom}^{Ni} et E_{atom}^O sont les énergies atomiques des atomes de Mg, Ni et O respectivement. N_{Mg} , N_{Ni} et N_O sont les nombres d'atomes dans la maille unitaire du composé $MgNiO_2$

Selon les valeurs de l'énergie de cohésion et le module de compressibilité obtenus en utilisant deux approximations, On peut dire que ce composé a une bonne rigidité, c'est-à-dire qu'il résiste à la déformation contre la compression. On peut également remarquer que ce composé a une plus grande énergie de cohésion à l'état ferromagnétique qu'à l'état paramagnétique, ce qui confirme sa stabilité à l'état ferromagnétique.

II.4. Les propriétés magnétiques

II.4.1. L'origine du magnétisme

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés magnétiques du composé, et avant cela nous rappellerons l'origine du magnétisme dans les matériaux [18–23], et ceci à trois niveaux :

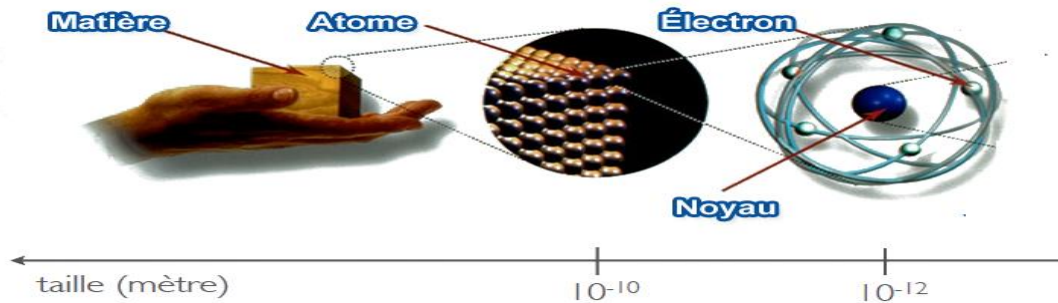


Figure II.3 : l'origine du magnétisme dans la matière.

1- **Au niveau d'électron** [18–23] : comme nous le savons, chaque charge électrique est en mouvement, elle génère un champ magnétique, et puisque l'électron est une particule en mouvement autour de lui-même et autour du noyau, ces deux mouvements vont générer deux moments magnétiques :

- Un moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$ où g est le paramètre de Landé et \hbar la constante de Planck.
- Un moment magnétique orbital $\vec{\mu}_{sI} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{I}$ où μ_B est le magnéton de Bohr.

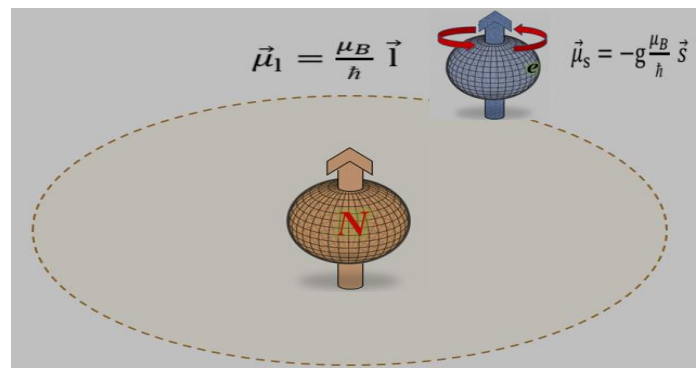


Figure II.4 : l'origine du magnétisme au niveau d'électron.

2- **Au niveau de l'atome** [18–23]: Le magnétisme de l'atome est lié aux électrons dans sa couche externe ; si tous les électrons sont placés dans la couche externe de manière appariée, la somme des moments magnétiques de ces deux électrons est nulle et donc l'atome est non magnétique, et vice versa.

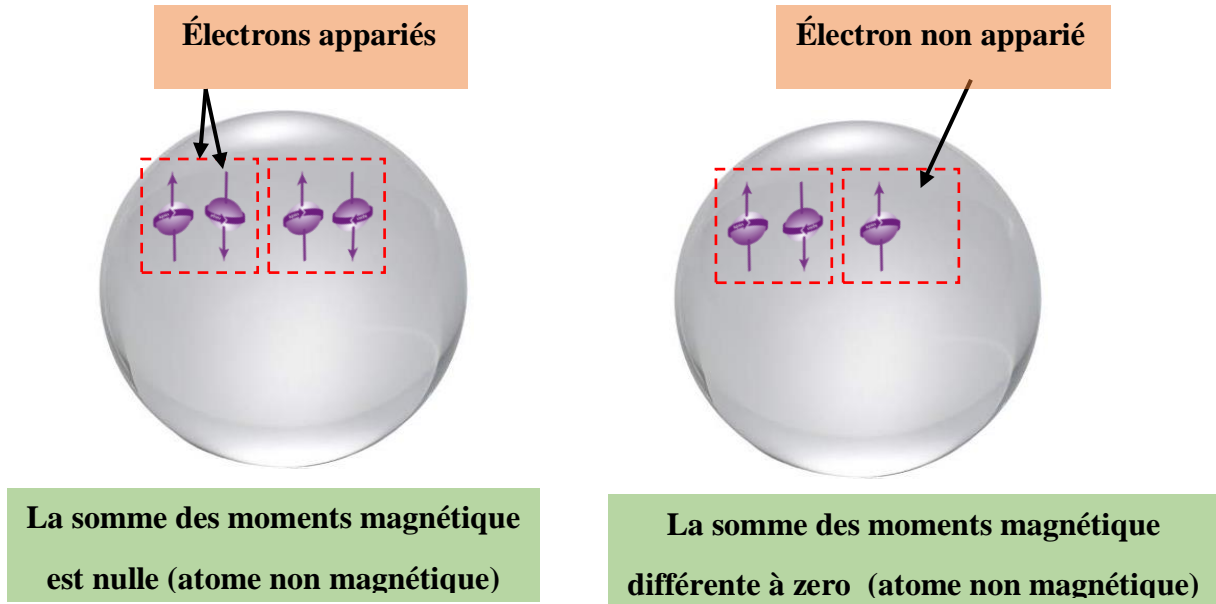


Figure II.5 : l'origine du magnétisme au niveau d'atome.

3- **Au niveau de la matière** [18–23]: L'état magnétique de la matière dépend de la nature des atomes composantes la matière (magnétiques ou non), les distances entre les atomes et les interactions d'échange entre eux, l'effet de la température et le champ magnétique appliqué. En ce qui concerne les interactions magnétiques entre les atomes, ils sont des interactions d'échange quantique liées aux les moments magnétiques des atomes, la distance entre eux, et le champ magnétique externe qui ils sont soumis. Ces interactions ont été décrites par l'hamiltoniennes d'Heisenberg donné par :

$$H_{mag} = \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_i g_i \mu_B \vec{h} \vec{S}_i \quad (\text{II.5})$$

où μ_B est le magnéton de Bohr, g_i est le rapport magnétique, \vec{S}_i est un opérateur de spin, \vec{h} est le champ magnétique externe, et J_{ij} est La constante de couplage d'échange (elle dépend à la distance entre les deux atomes)[18–23]. Les différents états des moments magnétiques des atomes dont l'interaction d'échange est représentée sur la figure II.10.

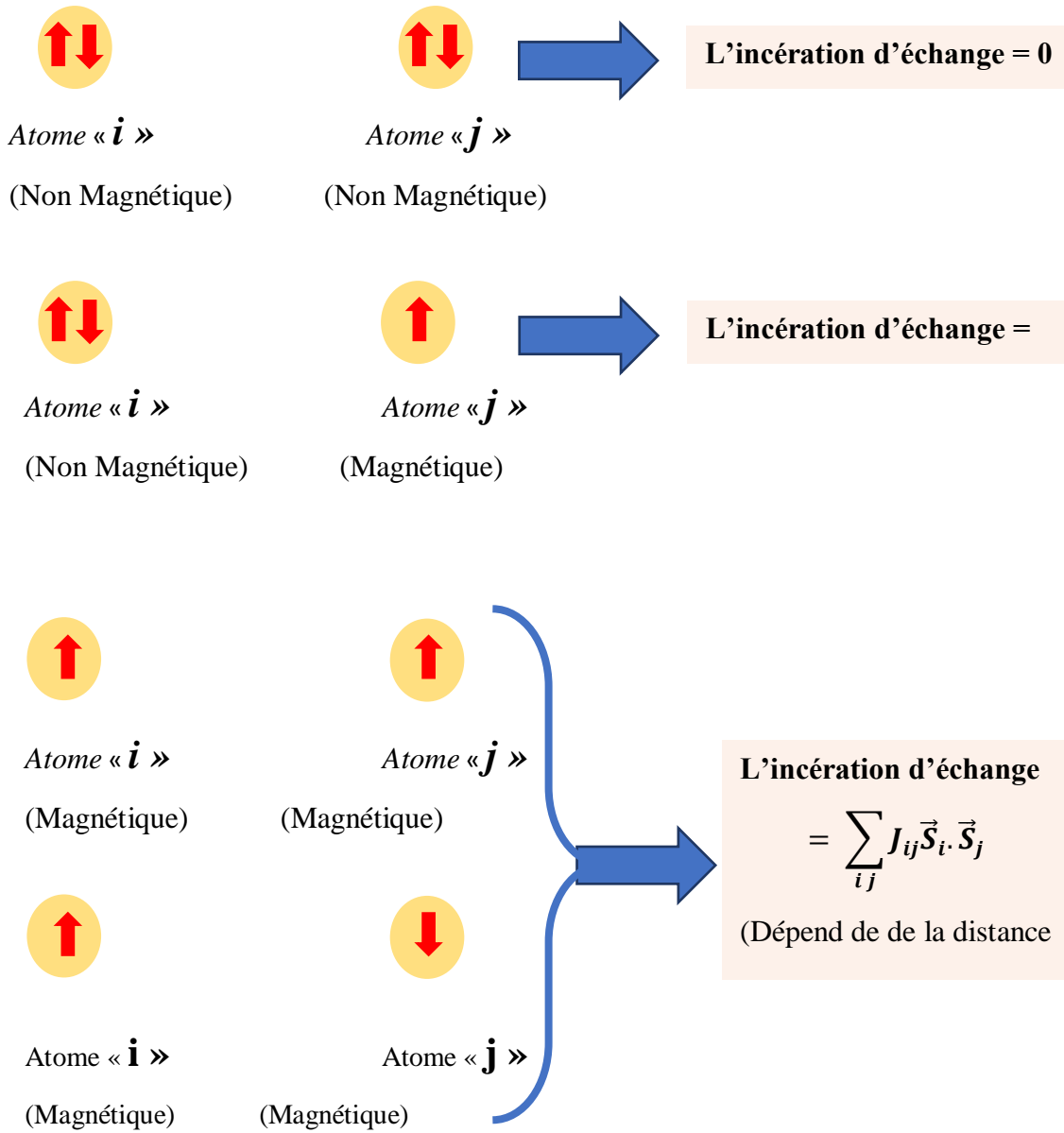
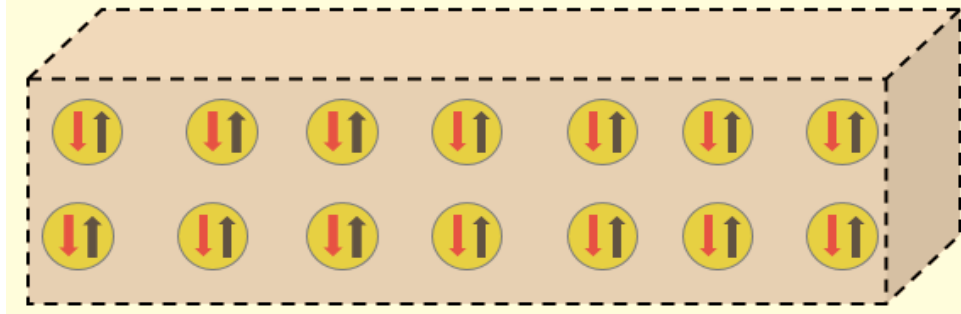


Figure II.6 : L'origine du magnétisme au niveau de la matière (les différents cas de l'interaction d'échange entre les moments magnétiques des atomes).

Selon la nature des atomes composants la matière et l'alignement des moments magnétiques nous distinguons cinq types de magnétisme :

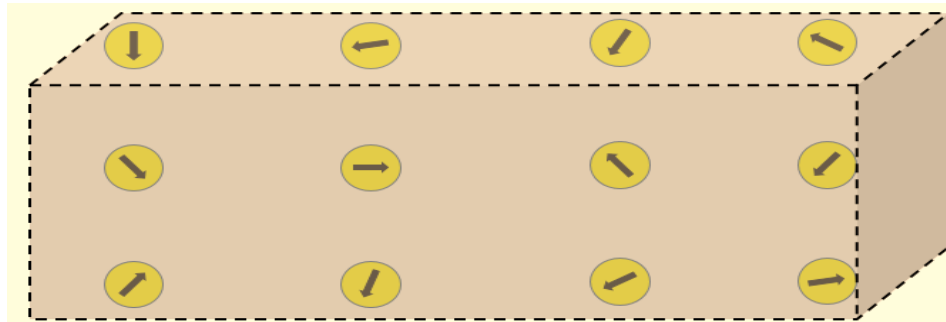
A) Diamagnétisme

Le matériau magnétique [18–23] est constitué d'atomes non magnétiques, car tous ses électrons sont appariés, ce qui signifie que le moment magnétique total des atomes est nul.



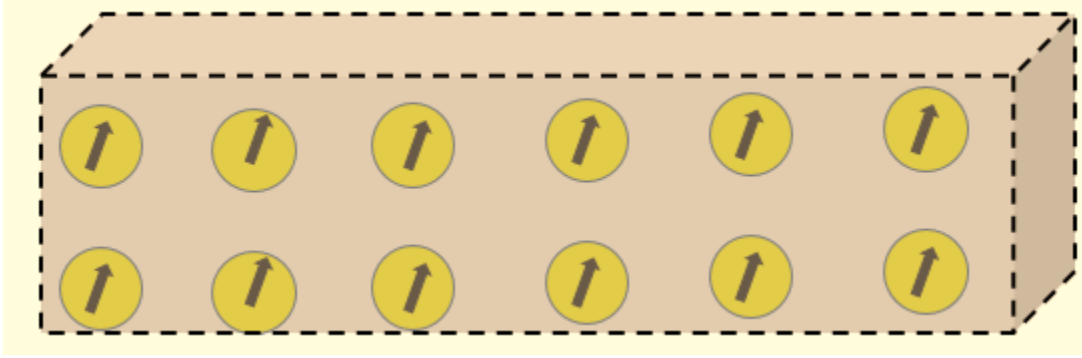
B) Paramagnétisme

Les atomes du matériau paramagnétique [18–23] contiennent des électrons non appariés, et par conséquent ces atomes ont des moments magnétiques sans d'interaction d'échange entre eux en raison de la grande distance qui les sépare. Par conséquent ses moments magnétiques sont dirigés aléatoirement de sorte que la somme du couple total du matériau soit égale à zéro.



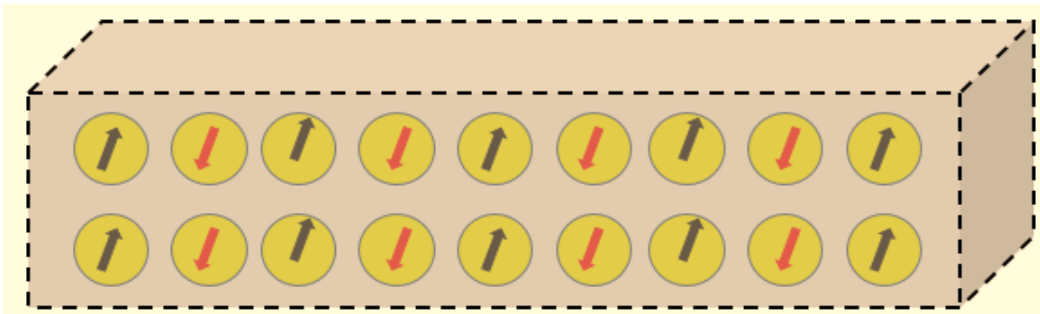
C) Ferromagnétisme

Les atomes du matériau ferromagnétique [18–23] sont composés d'électrons non appariés, une interaction d'échange se produit entre eux du fait de la faible distance qui les sépare, de sorte que l'intégrale d'échange J_{ij} est négative, donc les électrons s'alignent en parallèle.



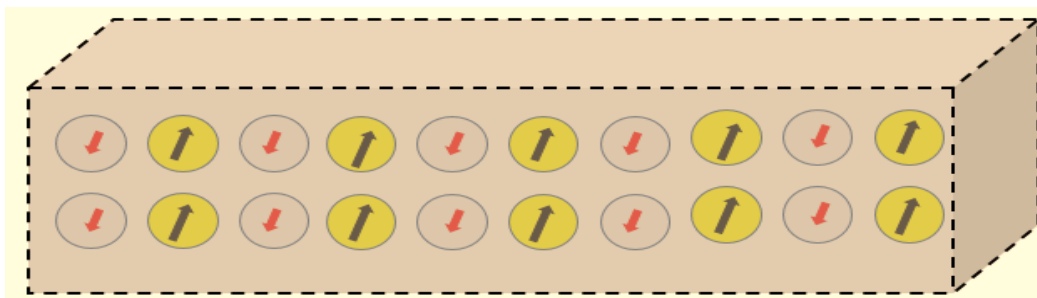
D) Antiferromagnétisme

Les atomes du matériau antiferromagnétique [18–23] sont composés d'électrons non appariés, une interaction d'échange se produit entre eux du fait de la faible distance est suffisamment petite, de sorte que la constante de couplage d'échange J_{ij} est positive, donc les électrons s'alignent antiparallèle, alors les atomes s'organisent de façon que deux atomes voisins puissent avoir des moments magnétiques opposés et par conséquent le moment net du matériau est nul.



E) Ferrimagnétisme

C'est un état similaire au cas antiferromagnétique, sauf que les moments magnétiques qui sont arrangés de façon antiparallèle ne sont égaux, et donc, le matériau possède un moment magnétique qui n'est pas nul [18–23].



II.4.2. Variation du moment magnétique sous l'effet de la pression

Nous avons calculé le moment total de la maille unitaire ainsi que la contribution de chaque atome à ce moment en utilisant l'approximation GGA.

On constate également que les atomes de Nickel sont les contributeurs dominants à ce moment magnétique, alors que la contribution du reste des atomes est quasi inexistante. Nous notons que les résultats obtenus étaient très proches des autres résultats.

Le moment magnétique total peut se changer sous l'influence de la variation du volume de la maille. Comme nous l'avons remarqué sur la figure II.11, le moment magnétique augmente avec le volume de la maille du composé MgNiO_2 .

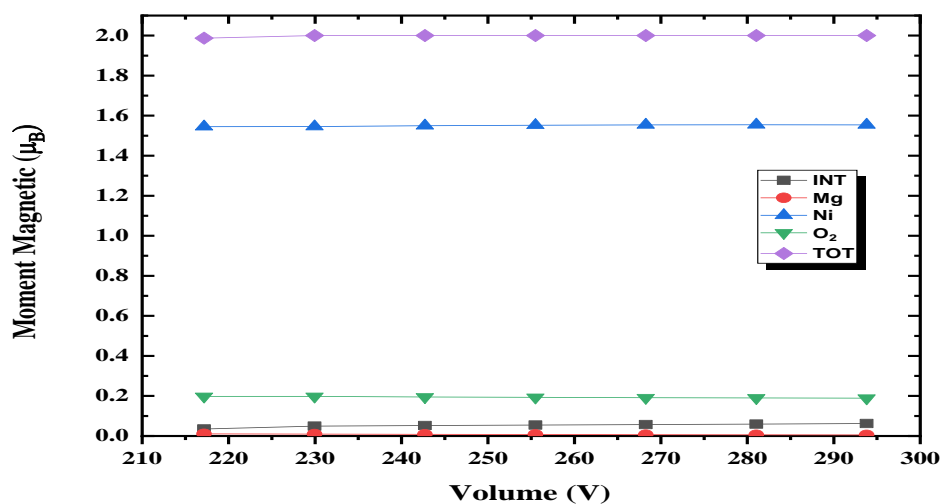


Figure II.7 : Variation du moment magnétique total et partiel en fonction du volume.

II.5. Les propriétés électroniques:

L'étude des propriétés électroniques est d'une grande importance, car nous pouvons choisir le domaine électrique ou électronique le plus approprié pour utiliser un matériau, et cet objet est réalisé après avoir connu ses propriétés électroniques. Pour cela, nous avons étudié les bandes d'énergie du composé et la densité d'état pour déterminer les orbitales des atomes qui ont un effet sur chaque bande.

II.5.1. La structure de bande

Dans les systèmes solides à structure périodique, les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets. En raison de l'interaction réciproque entre les plus atomes, les niveaux d'énergie s'hybrident et se divisent en niveaux proches les uns des autres, formant un spectre d'énergie continu « bande d'énergie » [18–23]. Chaque bande d'énergie se localise dans une région énergétique spécifique selon les orbitales atomiques (électrons qui contribuent à leur formation) qui forment ces bandes. La structure de bandes du composé MgNiO_2 dans l'état le plus stable a été étudié dans la première zone de Brillouin suivant les directions de haute symétrie.

La Figure II.12 montre la structure des bandes de MgNiO_2 dans l'état ferromagnétique le plus stable pour les deux directions de spins « up » et « down ». Selon cette figure, nous constatons un chevauchement des bandes de valence et de conduction pour deux orientations de spins. En conséquent, l'étude de la forme de la structure de bande dans l'état ferromagnétique montre un comportement métallique pour les deux spins majoritaires et minoritaires.

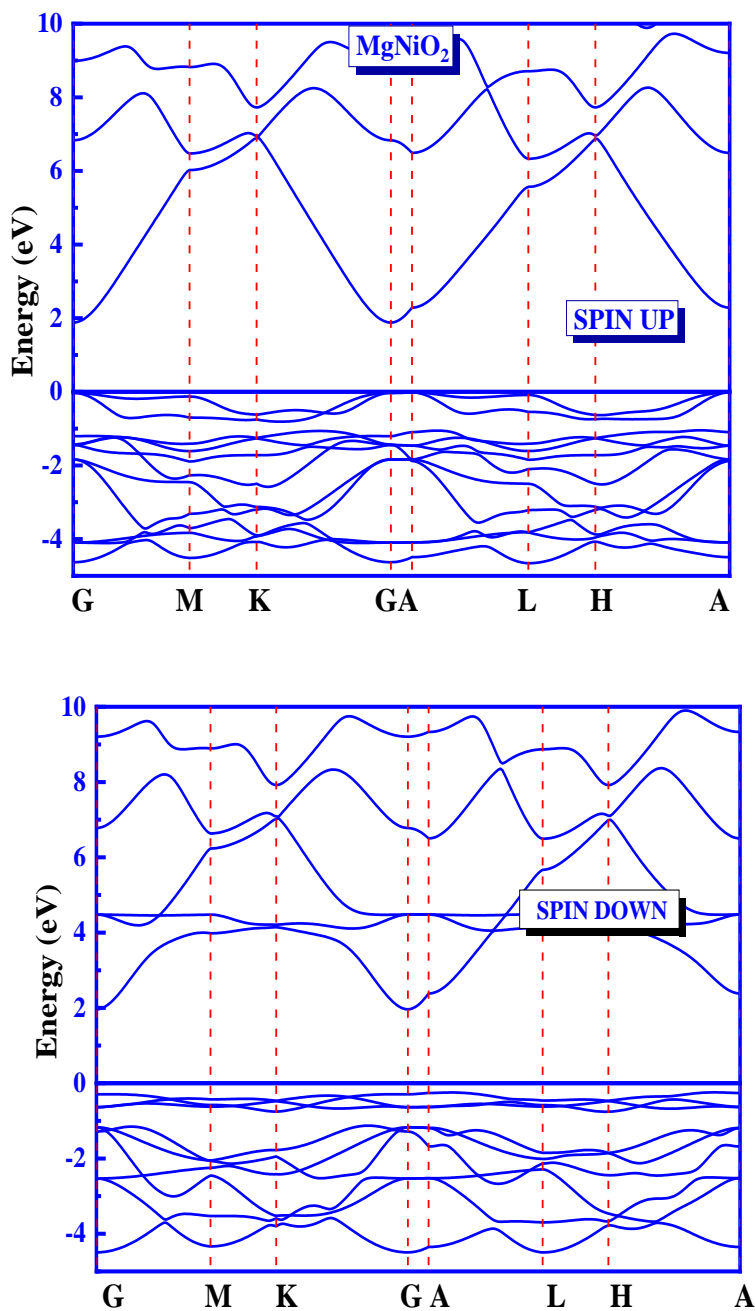


Figure II.8 : La structure de bandes du composé MgNiO_2 obtenue par GGA-PBE.

II.5.2. Densité d'états électronique

La densité d'états (DOS) d'un système cristallin quantifie le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Nous pouvons également utiliser le paramètre DOS comme outil

complémentaire pour interpréter la formation de certaines structures de bandes, de connaître les orbitales atomiques responsables de la formation des liaisons, et de calculer la polarisation.

Pour les énergies dans l'intervalle $\varepsilon + d\varepsilon$, la densité d'états (DOS) est définie de telle sorte que $g(\varepsilon)d\varepsilon$ est le nombre d'états d'énergie dans la plage donnée par unité de volume [18–23]. Alors le DOS est donné par une somme sur tous les états avec l'énergie dans l'intervalle $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$. En prenant en compte le facteur de dégénérescence de spin 2 et en normalisant par le volume Ω du solide, nous pouvons exprimer la densité d'états par une relation explicite entre le DOS et la structure de bande $\varepsilon_i(\mathbf{k})$ qui peut être donnée par la formule suivante :

$$g(\varepsilon) = \sum_i 2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\mathbf{k}}) \quad (\text{II.6})$$

La densité d'états (DOS) dans l'état magnétique [18–23] est obtenue en utilisant $\varepsilon_{i,\mathbf{k}}^\sigma$ au lieu de $\varepsilon_{i,\mathbf{k}}$ et $g^\sigma(\varepsilon)$ au lieu de $g(\varepsilon)$ (en remplaçant le facteur 2 par 1) dans l'équation (IV.8) et à la fin, on obtient le DOS pour chaque état de spin qui s'écrit sous la forme :

$$g^\sigma(\varepsilon) = \frac{1}{\Omega} \sum_i 2 \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\mathbf{k}}^\sigma) = \sum_i 2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\mathbf{k}}^\sigma) \quad (\text{II.7})$$

On peut réécrire l'expression pour TDOS de l'équation (IV.8) [24] :

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\Omega} \sum_i 2 \sum_{\mathbf{k}} \langle \varphi_{i,\mathbf{k}} | \varphi_{i,\mathbf{k}} \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\mathbf{k}}) \quad (\text{II.8})$$

où $|\varphi_{i,\mathbf{k}}\rangle$ sont les états propres de KS correspondant aux valeurs propres $\varepsilon_{i,\mathbf{k}}$.

nous pouvons calculer la densité d'états partielle (projetée) (PDOS) $n_i(\varepsilon)$ après le calcul du spin polarisé, nous choisissons de projeter le TDOS sur les orbitales atomiques (par exemple, s, p et d) pour obtenir la contribution partielle de chaque orbitale atomique [25,26] :

$$n_i(\varepsilon) = \sum_n \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) |P_{ni}^a|^2 \quad (\text{II.9})$$

Selon ces courbes de la densité totale et partielle du composé MgNiO_2 dans son état ferromagnétique la plus stable dessinées dans la Figure II.14, nous remarquons que les courbes de la densité d'états totale coupent le niveau de Fermi dans les deux directions de spin « up » et « down » ce qui confirme le comportement métallique de ce composé. Ainsi, la densité d'état totale est différente de celle dans de spin « down ». Cette différence peut exprimer par le taux de

la polarisation en spin qui représente le degré d'asymétrie des densités d'états au niveau de Fermi pour le spin « up » et « down ». La polarisation en spin (P) donne un bon aperçu sur le comportement électronique du matériau, selon sa valeur on peut distinguer si son comportement est demi-métallique (P= 100%), paramagnétique (P= 0%) ou bien ferromagnétique (sa valeur entre 0% et 100%). L'expression de la polarisation en spin est défini par la relation suivante[18]:

$$P = \frac{(N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F))}{(N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F))} = \frac{(1.23 - 1.92)}{(1.23 + 1.92)} = 21.74\% \text{ (II.10)}$$

La valeur obtenue de la polarisation (21,74%) confirme les comportements magnétiques du matériau MgNiO₂.

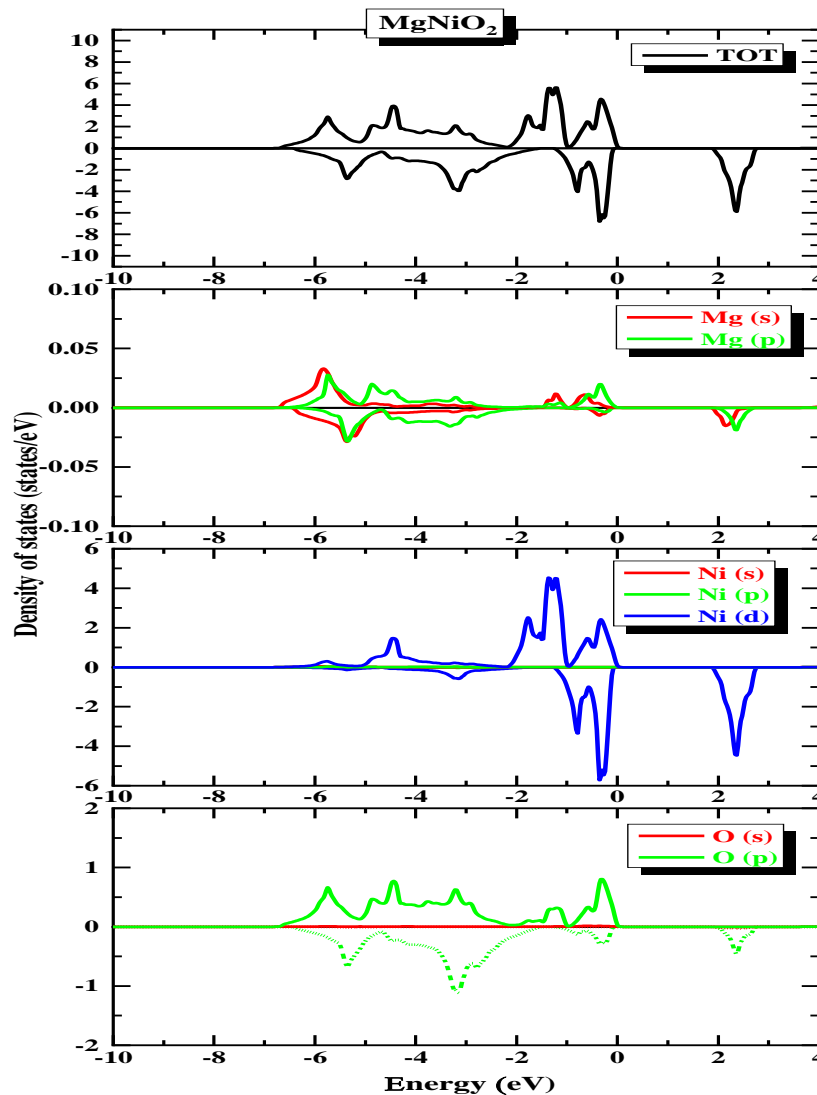


Figure II. 9: Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé MgNiO₂

Les contributions des orbitales atomiques illustrées à la figure 15 peut être divisée en trois régions :

- 1^{ère} région localisée entre [-6 eV, -2 eV], est dû principalement aux états 'p' de l'atome d'Oxygène.
- 2^{ème} région située entre [-2 eV, 0 eV] comprend des contributions fortes et dominantes des états d de Nickel, et des faibles contributions des états "p" des atomes O.
- 3^{ème} région : la gamme [+2 eV, +3 eV] provient une contribution forte d'état d de l'atome Nickel et des faibles contributions des états s et p des atomes Mg et O respectivement.

II.6. Propriétés optiques:

L'effet de la lumière incidente sur les matériaux solides diffère en fonction de leur comportement électronique (conducteur, isolant, ou semi-conducteurs), de la densité électronique, et de l'écart séparant les bandes de valence de la conduction, et du nombre et de la nature des liaisons entre leurs atomes. Pour les matériaux semi-conducteurs, cette différence est principalement due à la valeur de l'énergie transportée par les ondes électromagnétiques, l'interaction photon-électron et les électrons de la bande de valence, où le champ électrique des ondes électro-magnétiques interagit avec les électrons et les polarisent dans sa même direction. En conséquence de cette polarisation, l'énergie lumineuse peut être absorbée par l'excitation des électrons de valence, dans laquelle cette polarisation donne suffisamment d'électrons pour qu'ils puissent se déplacer de la bande de valence à la zone de conduction dans la transition interbande, où les électrons excités, la plage d' énergie dans laquelle se produit l'interbande de transition et l'orbital atomique vers lequel ils se transforment peuvent être déduits et déterminés en fonction de l'analyse de la densité d'état électronique. Ces phénomènes peuvent être décrits en termes de perturbations dépendant du temps des états électroniques de l'état du sol. Comme un autre résultat de la polarisation, la vitesse de ces ondes électromagnétiques peut être réduite lorsqu'elle traverse le matériau, où la réfraction de la lumière se produit et son parcours change. L'absorption, la réflexion, l'indice de réfraction et les coefficients de perte d'énergie sont parmi les principales caractéristiques qui indiquent l'usabilité du matériau dans une application spécifique, qu'il s'agisse de filtres optiques, de détecteurs d'optique, de capteurs ou de revêtements anti-réflexion.

La connaissance des différentes façons et formes d'interaction de la lumière avec la matière dans la physique de l'état solide est d'une grande importance. Par exemple, l'absorption, la transmission, la réflexion, la dispersion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des matières solides est un outil important pour comprendre les caractéristiques électroniques des matériaux. Dans certaines structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés, mentionnées ci-dessus, sur la structure de la bande est très importante. Des informations cruciales sur les valeurs propres ainsi que sur les fonctions propres sont nécessaires pour calculer la fréquence/énergie dépendant des propriétés optiques [27].

La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ présente la dispersion des photons incidents par la substance [28] et nous donne plus d'informations sur l'état de polarisation électronique du matériau [29] . et non occupés [30] tandis que la partie réelle peut être obtenue à partir de la partie imaginée $\epsilon(\omega)$, en utilisant la transformation Kramers-Kronig [31].

Les parties réelles et imaginaires des fonctions diélectriques des composés étudiés sont calculées en utilisant l'approximation TB-mBJ le long de chaque x, y et z directions et présentées à la figure II.14. Grâce à ces chiffres, nous pouvons voir que les valeurs de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ à la fréquence zéro présentent la constante diélectrique statique qui sont calculées où on peut voir révèle que MgNiO_2 a une valeur plus élevée par rapport aux autres composés. Aussi, nous pouvons observer que le spectre de $\epsilon(\omega)$ augmente brusquement de la constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ et atteint sa valeur maximale 38.35 à l'énergie 4.23 eV, puis diminue progressivement pour prendre des valeurs négatives dans la plage [8 ; 18eV] pour le composé étudié où leur comportement dans cette région ils transforment de métallique à diélectrique et par conséquent la dispersion est indisponible dans cette plage, contrairement au coefficient d'absorption, qui a une plus grande valeur dans cette gamme.

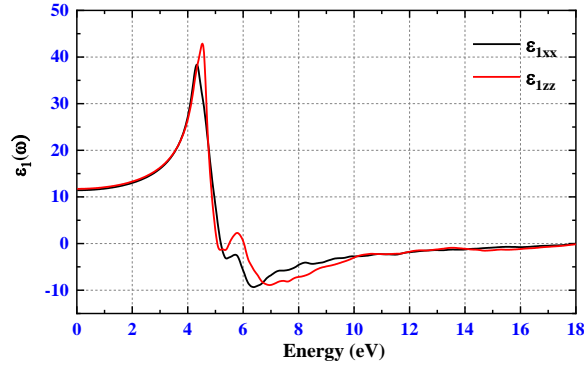


Figure II.10: La partie réelle et imaginaire calculée de la fonction diélectrique pour MgNiO₂ avec approximation en TB-mBJ

L'incidence de la lumière en tant qu'ondes électromagnétiques sur le matériau provoque des électrons dans la bande de valence pour absorber l'énergie et d'augmenter son niveau énergétique [33]. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est relié au coefficient d'extinction $k(\omega)$, par la formule suivante [32]:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} K(\omega) \quad (\text{II.11})$$

Là où λ est la longueur d'onde de la lumière dans le vide. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ peut également être calculé en utilisant une autre formule [32]:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-R_e(\epsilon(\omega)|\epsilon(\omega)|)}{2}} \quad (\text{II.12})$$

Selon la Figure.II.15, le bord d'absorption est situé autour de 240.89 à l'énergie 6.24eV pour MgNiO₂ où le composé étudié a une bonne réponse dans la plage de 5 à 18eV pour MgNiO₂ pour les photons incidents

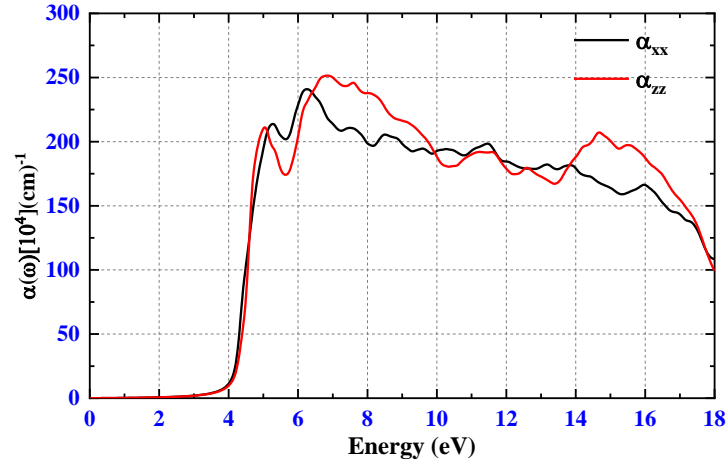


Figure. II.11 : Coefficient d'absorption de MgNiO_2 dans l'approche TB-mBJ.

La conductivité optique est une quantité complexe définie par la formule suivante [34]:

$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \varepsilon(\omega) \quad (\text{II.13})$$

La figure II.16 montre que la conductivité optique à partir de 1.79 eV. Comme remarque, la conductivité optique maximale des composés est de 24676 à l'énergie 4.99eV pour le composé étudié.

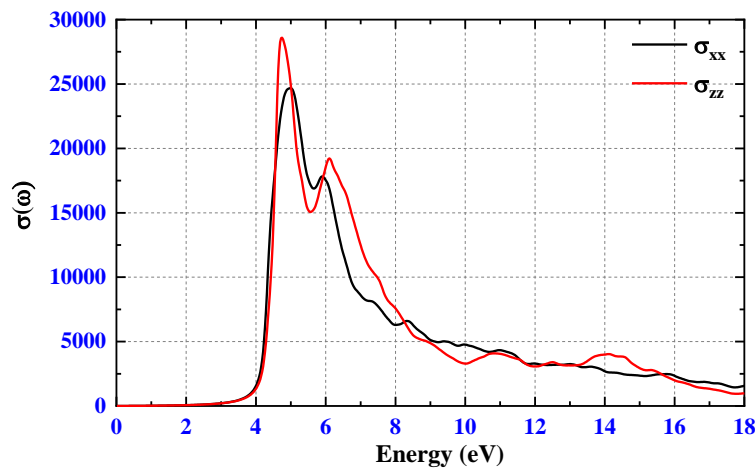


Figure. II.12. Conductivité optique de MgNiO_2 en utilisant l'approche TB-mBJ.

Nous définissons un autre paramètre, qui est le coefficient de réflectivité $R(\omega)$. Ce paramètre caractérise la partie de l'énergie réfléchiée de la surface solide et peut être dérivée par l'indice de réfraction [32] comme suit :

$$R(\omega) = \left| \frac{(n(\omega)-1)^2 + k^2(\omega)}{(n(\omega)+1)^2 + k^2(\omega)} \right| \quad (\text{II.14})$$

Dans la figure II.17, la réflectivité optique de MgNiO_2 a été décrite en fonction de l'énergie lumineuse où la limite de réflectivité de fréquence. Nous pouvons également constater que les pics de réflectivité élevée sont observés aux énergies 5.3eV, 6.2eV, 9.03eV et 11.16eV respectivement.

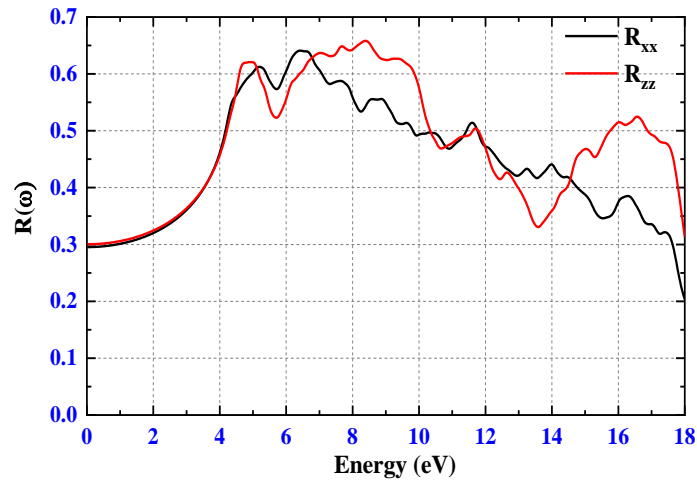


Figure II.13: Réflectivité optique de MgNiO_2 en utilisant l'approche TB-mBJ.

II.7. Références

- [1] J.C. Slater, Damped electron waves in crystals, *Phys. Rev.* 51 (1937) 840.
- [2] D.D. Koelling, G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *J. Phys. F Met. Phys.* 5 (1975) 2041.
- [3] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 3060.
- [4] D.R. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 662.
- [5] D. Singh, H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 1441.
- [6] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15–20.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k*, (2001).
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>.
- [9] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, Muffin-tin orbitals of arbitrary order, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) R16219.
- [10] C.G. Broyden, The convergence of a class of double-rank minimization algorithms: 2. The new algorithm, *IMA J. Appl. Math.* 6 (1970) 222–231.
- [11] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30 (1944) 244.
- [12] F. Izumi, K. Momma, Three-dimensional visualization in powder diffraction, in: *Solid State Phenom.*, Trans Tech Publ, 2007: pp. 15–20.
- [13] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276.
- [14] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 653–658.
- [15] K. Momma, F. Izumi, An integrated three-dimensional visualization system VESTA using wxWidgets, *Comm. Crystallogr Comput IUCr Newslett.* 7 (2006) 106–119.
- [16]
- [17] K. Kádas, D. Iuşan, J. Hellsvik, J. Cedervall, P. Berastegui, M. Sahlberg, U. Jansson, O. Eriksson, AlM₂B₂ (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni): a group of nanolaminated materials, *J. Phys. Condens. Matter.* 29 (2017) 155402.
- [18] I. Jum’h, H. Baaziz, Z. Charifi, A. Telfah, Electronic and Magnetic Structure and Elastic and Thermal Properties of Mn 2-Based Full Heusler Alloys, *J. Supercond. Nov. Magn.* (n.d.) 1–12.
- [19] S.S. Essaoud, Z. Charifi, H. Baaziz, G. Uğur, Ş. Uğur, Electronic structure and magnetic properties of manganese-based MnAs_{1-x}P_x ternary alloys, *J. Magn. Mater.* 469 (2019) 329–341.

- [20] S. Saad Essaoud, Les composés à base de manganèse: investigation théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques, 2020. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30742.68169>.
- [21] S.S. Essaoud, A.S. Jbara, First-principles calculation of magnetic, structural, dynamic, electronic, elastic, thermodynamic and thermoelectric properties of Co_2ZrZ (Z= Al, Si) Heusler alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* (2021) 167984.
- [22] O. Volnianska, P. Boguslawski, Magnetism of solids resulting from spin polarization of p orbitals, *J. Phys. Condens. Matter.* 22 (2010) 073202. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/7/073202>.
- [23] J.M.D. Coey, ed., Magnetism of localized electrons on the atom, in: *Magn. Magn. Mater.*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010: pp. 97–127. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000.005>.
- [24] J. Carlsson, *Theoretical Methods for Surface Science*, Fritz-Haber-Inst. Berl. (n.d.).
- [25] C. Rostgaard, The projector augmented-wave method, *ArXiv Prepr. ArXiv09101921*. (2009).
- [26] W.-Y. Ching, P. Rulis, *Electronic Structure Methods for Complex Materials: The orthogonalized linear combination of atomic orbitals*, Oxford University Press, 2012.
- [27] M.A. Khan, A. Kashyap, A.K. Solanki, T. Nautiyal, S. Auluck, Interband optical properties of Ni_3Al , *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 16974.
- [28] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 045112.
- [29] B.U. Haq, S. AlFaify, A.S. Jbara, R. Ahmed, F.K. Butt, A. Laref, A.R. Chaudhry, Z.A. Shah, Optoelectronic properties of three PbSe polymorphs, *Ceram. Int.* 46 (2020) 22181–22188.
- [30] A.S. Jbara, Z. Othaman, H.A. Aliabad, M.A. Saeed, Electronic and Optical Properties of γ -and-Alumina by First Principle Calculations, *Adv. Sci. Eng. Med.* 9 (2017) 287–293.
- [31] A.S. Jbara, J. Munir, B.U. Haq, M.A. Saeed, Density functional theory study of mixed halide influence on structures and optoelectronic attributes of $\text{CsPb}(\text{I}/\text{Br})_3$, *Appl. Opt.* 59 (2020) 3751–3759.
- [32] H. Tributsch, Solar energy-assisted electrochemical splitting of water. Some energetical, kinetical and catalytical considerations verified on MoS_2 layer crystal surfaces, *Z. FürNaturforschung A.* 32 (1977) 972–985.
- [33] T. Kaur, B. Kaur, B.H. Bhat, S. Kumar, A.K. Srivastava, Effect of calcination temperature on microstructure, dielectric, magnetic and optical properties of $\text{Ba}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ hexaferrites, *Phys. B Condens. Matter.* 456 (2015) 206–212.
- [34] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Linear optical properties of solids within the fullpotential linearized augmented planewave method, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1–14.

Conclusion Générale :

Delafossite a un avenir lumineux et ils sont constamment à la recherche d'applications dans divers secteurs. Nous présentons ici quelques-uns des défis auxquels la recherche actuelle est confrontée pour un prospectus futur. Du point de vue de la synthèse et du traitement, ces matériaux devraient avoir un processus de fabrication bon marché. Ces matériaux constituent un excellent défi pour leur fonction et leur mise en œuvre dans les dispositifs de capteurs en raison de leurs avantages spécifiques aux capteurs.

L'objectif que nous voulions atteindre à travers ce travail est d'étudier et d'investiguer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé $MgNiO_2$, qui est considéré comme l'un des composés les plus importants et les plus utilisés dans de nombreux domaines. Ceci afin de déterminer le domaine approprié pour utiliser le composé $MgNiO_2$, ainsi que de connaître le rôle et le type de chaque atome qui affecte une caractéristique particulière afin de prédire comment modifier les propriétés du composé par substitution d'un atome avec un autre ainsi de connaître s'il est possible de déterminer les facteurs qui affectent ses propriétés, ainsi que de prédire d'autres matériaux qui peuvent avoir les mêmes propriétés que le composé étudié. Cet objectif a été réalisé en utilisant les programmes de simulation *wein2k* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) afin de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système cristallin de grand nombre d'atomes et d'électrons en interaction entre eux, Pour cela, nous avons introduit de nombreuses simplifications comme la simplification de Born-Oppenheimer et de nombreuses approximations telles que l'approximation d'Hartree, Hartree-Fock et la DFT.

Enfin, en évaluant, en classifiant et en discutant des possibilités potentielles dans les chalcogénides, cette étude vise à encourager de nouvelles recherches sur cette classe croissante de semi-conducteurs, permettant ainsi des développements futurs dans les dispositifs optoélectroniques et quelques nouvelles approches de développement qui défient le domaine des technologies photovoltaïques à film mince dans les années à venir.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du composé $MgNiO_2$ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle la densité (DFT). Pour estimer le terme d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation GGA. Dans les propriétés structurales, nous avons calculé les paramètres de la maille, le module de compressibilité et l'énergie de cohésion. Pour comprendre le comportement électronique du composé, nous avons analysé la structure des bandes électronique lespectres de la densité d'états électroniques. Nous avons également étudié la distribution de la densité de charge dans la région interatomique pour connaître la nature de la liaison entre les atomes. Nous avons calculé le moment magnétique total et partiel du composé. Enfin, nous avons calculé les propriétés optiques en calculant les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique et en dérivant ensuite d'autres paramètres optiques tels que l'absorption, le coefficient de réflectivité et la conductivité optique.

Abstract

In this work, we studied the structural, electronic, magnetic and optical properties of the compound $MgNiO_2$ using the linearized augmented plane wave (FP LAPW) method based on density functional theory (DFT). To estimate the exchange-correlation term, we used the GGA approximation. In the structural properties, we calculated the mesh parameters, the compressibility modulus and the cohesion energy. To understand the electronic behavior of the compound, we analyzed the structure of the electronic bands and the spectra of the density of electronic states. We also studied the distribution of the charge density in the interatomic region to know the nature of the bond between the atoms. We calculated the total and partial magnetic moment of the compound. Finally, we calculated the optical properties by calculating the real and imaginary parts of the dielectric function and then deriving other optical parameters such as absorption, reflectivity coefficient and optical conductivity.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية والضوئية لمركب $MgNiO_2$ باستخدام طريقة الموجة المستوية الخطية المعززة (FP-LAPW) المعتمدة على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). لتقدير مصطلح ارتباط التبادل، استخدمنا تقريب GGA. في الخواص الهيكلية، قمنا بحساب معاملات الشبكة ومعامل الانضغاطية وطاقة التماسك. لفهم السلوك الإلكتروني للمركب، قمنا بتحليل بنية النطاقات الإلكترونية وأطياف كثافة الحالات الإلكترونية. كما قمنا بدراسة توزيع كثافة الشحنة في المنطقة بين الذرات لمعرفة طبيعة الرابطة بين الذرات. قمنا بحساب العزم المغناطيسي الكلي والجزئي للمركب. وأخيراً، قمنا بحساب الخصائص البصرية من خلال حساب الأجزاء الحقيقية والتخيلية لوظيفة العزل ومن ثم استخلاص المعلمات البصرية الأخرى مثل الامتصاص ومعامل الانعكاسية والتوصيل البصري.