

N°d'ordre :

Université de Saida– Dr. Moulay Tahar
Faculté des sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en Sciences

Filière : Physique

Spécialité: Sciences des matériaux

Par :

TOUATI Mourad

Thème :

Etude des propriétés physiques de composés de type double-pérovskite lacunaire ordonné



Thèse soutenue le 15/12/2024 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	BOUTALEB Habib	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	ZEMOULI Mostefa	Pr	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	MESKINE Mohamed	Pr	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-Rapporteur
04	BELFEDAL Abdelkader	Pr	Université Mustapha Stambouli MASCARA	Examineur
05	BERBER Mohamed	Pr	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur
06	BADAOUI Abdelhamid	MCA	Centre Universitaire Salhi Ahmed EL NAAMA	Examineur

2024-2025

Dédicace

Je dédie ce travail

*A mes chères parents Allah yarhamhoum qui m'ont
encouragé à poursuivre mes études supérieures*

A ma femme qui ma toujours encouragé

A mes frères et à mes sœurs

A mes très chers enfants

*A monsieur Elkeurti Mohammed Professeur à
l'université de Saïda*

*A monsieur Mostefa ZEMOULLI, et toute l'équipe
qui ma vraiment aidé a faire ce travail*

remerciments

Cette thèse de doctorat a été réalisée à l'universitaire Docteur Moulay Tahar de Saïda (Algérie).

*Tout d'abord, je remercie **ALLAH** tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.*

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur ELKEURTI Mohammed, Professeur et directeur du laboratoire d'études physico-chimiques LEPC, à Monsieur ZEMOULI Mostefa rapporteur de ma thèse, Professeur à l'université Dr. Tahar Moulay de Saïda, à Monsieur MESKINE Mohamed co-rapporteur de ma thèse, Professeur à l'université Dr. Tahar Moulay de Saïda, pour ses conseils et encouragements. Je les remercie pour ses esprits scientifiques, ses compréhensions, ses disponibilités et la patience qu'ils m'ont témoignée pendant toute la période de ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect et ma grande estime.

Mes plus sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Ma profonde gratitude à monsieur BOUTALEB Habib maître de conférences à l'université de Saïda - Dr. Tahar Moulay pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury. Je tiens à remercier monsieur BELFEDAL Abdelkader professeur à l'université Mustapha Stambouli MASCARA, monsieur BERBER Mohamed professeur à l'université au Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh Et monsieur BADAOUI Abdelhamid maître de conférences au centre universitaire Salhi Ahmed EL NAAMA, qui m'ont fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour examiner ce travail de thèse de doctorat. Je tiens à remercier Monsieur AMARA Kadda professeur à l'université de Saïda - Dr. Tahar Moulay pour ses conseils scientifiques et encouragements. Je remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement mes parents qui m'ont toujours aidé et encouragé.

Enfin je remercie toutes personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de ce mémoire.

Liste Abréviations

DFT	Théorie fonctionnelle de la densité
LDA	Approximation de densité locale
LSDA	Approximation de densité locale en spin polarisé
GGA	Approximation de gradient généralisée
APW	Méthode des ondes planes augmentées
LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées
FP-LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet
LMTO	Méthode des orbitales de Muffin-tin linéarisées
WIEN2k	Programme de calcul des propriétés du cristal des ondes planes augmentées + orbitales locales
MT	rédaction du projet original, méthodologie et réalisation des simulations informatiques.
MZ	supervision, analyse formelle, rédaction, révision et édition. Astaire : traitement des données.
FT	rédaction-relecture et édition.
MM	révision de la rédaction et de l'édition.
HB	révision et édition.
KA	ressources, rédaction et révision.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1	Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité	30
Figure II-1	Potentiel « Muffin-Tin »	35
Figure II-2	Calcul du potentiel d'échange et de corrélation	52
Figure II-3	Organigramme du code Wien2k	54
Figure III-1	Structure cristalline des pérovskites doubles cubiques A_2WCl_6 (A=Cs et Rb) ordonnées par vacance	61
Figure III-2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique pour les composés $(Rb/Cs)_2WCl_6$	61
Figure III-3	Diagrammes de phase calculés et régions de potentiel chimique pour Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6	65
Figure III-4	Diagrammes de dispersion des phonons le long des directions à haute symétrie dans la zone de Brillouin de Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6	67
Figure III-5	Structures de bandes des composés Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6 à l'aide de GGA-WC pour les états de spin up et spin down	69
Figure III-6	Structures de bandes des composés Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6 en utilisant WC+U	70
Figure III-7	Structures de bandes des composés Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6 en utilisant WC+U+SOC	71
Figure III-8	Spectres des densités d'états totales et partielles des composés $(Rb/Cs)_2WCl_6$ à l'aide de GGA-WC pour les états de spin-up et de spin-down	71
Figure III-9	Spectres des densités d'états totales et partielles des composés de $(Rb/Cs)_2WCl_6$ utilisant GGA-WC+U pour les états de spin-up et de spin-down	72
Figure III-10	Spectres des densités d'états totales et partielles des composés de $(Rb/Cs)_2WCl_6$ utilisant GGA-WC+U+SOC pour les états de spin-up et de spin-down	72
Figure III-11	Densité de charge électronique pour les composés A_2WCl_6 (A= Rb et Cs) dans le plan (1 1 0)	73
Figure III-12	Moments magnétiques totaux, atomiques et interstitiels (INT) minimum de la bande de conduction (CBM) et maximum de la bande de valence (VBM) en fonction du rapport c/a pour A_2WCl_6 (A= Rb et Cs) en utilisant GGA-WC+U (en haut) et GGA-WC+U+SOC (en bas)	76

Liste des tableaux

Tableau III-1	Paramètres structuraux d'équilibre ($a(\text{Å})$, volume $V(\text{Å}^3)$), module de masse $B(\text{GPa})$ et sa dérivée de pression (B')	60
Tableau III-2	Positions atomiques pour Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6	61
Tableau III-3	Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa), modules de masse (B , en GPa), modules de cisaillement (G , en GPa), rapport de Pugh (B/G), anisotropie élastique (A), module d'Young (Y , en GPa) et coefficient de Poisson (σ) du Rb_2WCl_6 et du Cs_2WCl_6	63
Tableau III-4	Bande interdite électronique fondamentale (eV) des composés A_2WCl_6 ($A=\text{Rb}, \text{Cs}$)	69
Tableau III-5	Moments magnétiques des composés pérovskites à double vacance A_2WCl_6 ($A=\text{Rb}$ et Cs) (en magnéton μ_B de Bohr)	74

دراسة الخواص الفيزيائية لمركبات بيروفسكايت الجوبية المزدوجة المرتبة

ملخص البحث

تم دراسة الخواص التركيبية والمرنة والإلكترونية والمغناطيسية لمركبات البيروفسكايت المزدوج المرتب الشاغرة (A_2WCl_6 , $A = Rb$, Cs) في إطار طريقة الموجات المستوية المعززة الخطية كاملة الإمكانات (FP-LAPW). تم فحص الخصائص الهيكلية في الطور المكعب وهي متوافقة مع النتائج التجريبية المتاحة. تكون المواد أكثر استقراراً في الطور المغناطيسي الحديدي. كما تم التحقق من الاستقرار الميكانيكي والديناميكي والحراري. حُسبت الخواص الإلكترونية والمغناطيسية أولاً باستخدام تقريب GGA-WC، ووجد أن المواد المدروسة نصف فلزية. بما في ذلك تصحيح هوبارد (U)، تتحرك حالات W-d نحو طاقة أعلى لتوسيع فجوة النطاق في قناة الدوران لأسفل. تمت إضافة اقتران المدار الدوراني (SOC) إلى GGA-WC+U الذي يكشف أن هذه المركبات تتصرف كأشباه موصلات في كلتا القناتين الدورانيتين.

أظهرت كثافة الحالات أن نطاق التكافؤ يتميز بشكل أساسي بحالات W-d مع حالات Cl-p بينما تهيمن على نطاق التوصيل حالات W-d و (Cs/Rb)-d. تُظهر الخصائص المحسوبة الطبيعة المغناطيسية الحديدية شبه الموصلة التي تعتبر عاملاً ضرورياً في تطبيقات الإلكترونيات المغناطيسية.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكايت المزدوج الشاغر، GGA-WC+U+SO؛ موصل مغناطيسي حديدي؛ لحظات مغناطيسية

Etude des propriétés physiques de composés de type double-pérovskite lacunaire ordonné

Résumé

Les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés pérovskites doubles ordonnés par vacance A_2WCl_6 ($A = Rb, Cs$) ont été étudiées dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW). Les propriétés structurales dans la phase cubique ont été examinées et sont cohérentes avec les résultats expérimentaux disponibles. Les matériaux sont plus stables dans la phase ferromagnétique.

La stabilité mécanique, dynamique et thermodynamique a également été vérifiée. Les propriétés électroniques et magnétiques ont d'abord été calculées par l'approximation GGA-WC, et les matériaux étudiés se sont avérés être semi-métalliques. En incluant la correction de Hubbard (U), les états $W-d$ se déplacent vers une énergie plus élevée, élargissant la bande interdite dans le canal de spin-down.

Le couplage spin-orbite (SOC) a été ajouté à GGA-WC+ U , ce qui révèle que ces composés se comportent comme des semi-conducteurs dans les deux canaux de spin.

La densité d'états a montré que la bande de valence est principalement caractérisée par les états $W-d$ et $Cl-p$, tandis que la bande de conduction est dominée par les états $W-d$ et $(Cs/Rb)-d$. Les propriétés calculées présentent une nature ferromagnétique semi-conductrice qui est considérée comme un facteur nécessaire dans les applications spintroniques.

Mots clés : perovskites doubles ordonnées par vacance ; GGA-WC+ U +SO ; semi-conducteur ferromagnétique ; Moments magnétiques

Study of the physical properties of ordered lacunar double-perovskite compounds

Abstract

The structural, elastic, electronic, and magnetic properties of the vacancy ordered double perovskite compounds A_2WCl_6 ($A = Rb, Cs$) have been investigated within the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method. The structural properties in the cubic phase were examined and are consistent with the available experimental results. The materials are more stable in the ferromagnetic phase.

The mechanical, dynamical and the thermodynamical stability have also been verified. The electronic and magnetic properties were first calculated by GGA-WC approximation, the studied materials are found to be half-metallic. Including Hubbard correction (U), the W-d states move towards higher energy enlarging the band gap in the spin-down channel.

The spin-orbit Coupling (SOC) was added to GGA-WC+U which reveal that these compounds behave as semiconductors in both spin channels.

The density of states showed that the valence band is mainly characterized by the W-d together with Cl-p states while the conduction band is dominated by W-d and (Cs/Rb)-d states. The calculated properties present semiconducting ferromagnetic nature that is considered as necessary factor in spintronics applications.

Keywords: vacancy-ordered double perovskites; GGA-WC+U+SO; ferromagnetic semiconductor; Magnetic moments

Table des matières

Table des matières

1-Introduction générale	1
2- Détails de calcul	5
3- Références	6
Chapitre I : Le modèle théorique	11
I-Equation de Schrödinger à un électron	12
I-1. Hamiltonien exact du cristal	12
I-1.1. Approximation de Born Oppenheimer	12
I-1.2. Approximation des électrons libres (Hartree)	13
I-2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	15
I-2.1. Introduction	15
I-2.2. L'évolution de la fonctionnelle de densité	16
I-3. La formulation de la DFT	18
I-4. L'approximation de la densité locale (LDA)	20
I-4-1 L'approximation de Ceperly et Alder	22
I-4-2. L'approximation de Hedin et Lundqvist	24
I-5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	25
I-6. Les caractéristiques de la DFT	25
I-6.1. Généralité	25
I-6.2. Domaine d'application	26
I-6-3. Exactitude	26
I-7. La solution de l'équation de Kohn et Sham d'une seule particule	27
I-8. La self consistance dans les calculs de la DFT	28
Références	31
Chapitre II : La méthode et le code du calcul	33
II. Introduction	34
II.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	34
II.2. La méthode APW	34
II.3. Principe de la méthode FP-LAPW	37
II.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation (El)	39
II.4. Construction des fonctions radiales	40
II.4.1. Les fonctions radiales non relativistes	40
II.4.2. Les fonctions radiales relativistes	42
II.4.3. Détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$	48

TABLE DES MATIÈRES

II.5. La solution de l'équation de Poisson	49
II.6. Le potentiel d'échange et de corrélation	51
II.7. la structure du programme	52
II.7.1. La méthode de la solution	52
II.8. Le code WIEN2k	55
Références	56
CHAPITRE III : Application aux composés double-pérovskite lacunaire ordonné A_2WCl_6 ($A = Rb$ and Cs)	58
III.1. Propriétés structurales et température de Curie	59
III.2. Propriétés élastiques et stabilité mécanique	62
III.3. Stabilité de la phase	63
III.4. Stabilité dynamique	66
III.5. Propriétés électroniques	67
III.5.1. Structure de bande et densité d'états	67
III.5.2. Densité de charge des électrons	73
III.6. Propriétés magnétiques	73
III.7. Déformation hydrostatique et déformation tétragonale	74
III.7. Conclusion	
Références	77
Conclusion général et perspectives	81
Travaux publiés en relation avec la thèse	83
Résumé	100

Introduction générale

1. Introduction

La recherche sur le ferromagnétisme à température ambiante dans les semi-conducteurs a suscité un grand intérêt, principalement en raison des possibilités qu'elle offre dans les domaines des mémoires non volatiles (circuits numériques non volatiles), de l'informatique quantique et de la spintronique [1-5]. Le ferromagnétisme dans les semi-conducteurs s'avère être une voie prometteuse pour la spintronique, car il permet le transfert d'électrons polarisés en spin [6].

Il convient de noter que le ferromagnétisme a été détecté dans une variété de matériaux semi-conducteurs initialement non magnétiques, en introduisant des défauts atomiques et des éléments non magnétiques [7-16]. Ce phénomène est connu sous le nom de ferromagnétisme d^0 [17]. Dans une telle situation, la source de magnétisme diffère de celle des électrons orbitaux partiellement occupés bien connus (4d ou f). D'autre part, la température de Curie a été identifiée comme étant supérieure à la température ambiante dans des matériaux tels que le GaN et le ZnO [18], ce qui a donné lieu à plusieurs études expérimentales qui ont consolidé la reconnaissance du ferromagnétisme à température ambiante [19-22]. Par conséquent, plusieurs travaux ont confirmé l'existence du ferromagnétisme dans les matériaux pérovskites [23,24]. Cependant, la présence de composants toxiques et les problèmes de stabilité limitent l'application à grande échelle des pérovskites [25].

Afin de surmonter ces limitations, des recherches ont été menées sur le ferromagnétisme dans différentes pérovskites doubles de type $A_2BB'X_6$. Une étude antérieure a montré que la pérovskite double semi-métallique Sr_2FeMoO_6 présentait une transition magnétique à une température de 410 K [26]. Récemment, une étude expérimentale de Pr_2FeCrO_6 a révélé une transition magnétique à 550 K [27]. Les caractéristiques magnétiques et thermoélectriques des matériaux à double pérovskite ont été largement étudiées sur le plan théorique, notamment dans des composés tels que Ba_2FeMoO_6 et Dy_2CoMnO_6 [28,29].

Une classe de matériaux intéressante dans ce contexte est celle des pérovskites doubles inorganiques sans plomb. Également appelées pérovskites doubles à vacance ordonnée, leur formule générale est A_2BX_6 . Ces matériaux sont obtenus en doublant la cellule unitaire ABX_3 le long des trois axes cristallographiques et en supprimant chaque cation de site B alternatif. Cette nouvelle catégorie de pérovskites offre une voie intéressante pour la fabrication de matériaux respectueux de l'environnement, préservant leurs propriétés remarquables et présentant une excellente stabilité à la lumière, à l'humidité et à la température [30,31].

Les chercheurs se concentrent actuellement sur des études théoriques des pérovskites doubles à structure vacante, dans le but d'étudier leurs propriétés semi-métalliques et ferromagnétiques [30]. Les pérovskites doubles $Rb_2(Tc,Mo)X_6$ ($X = Cl, Br$) ont été étudiées et se sont avérées avoir des caractéristiques ferromagnétiques [32]. Une autre étude théorique sur les pérovskites doubles $Rb_2(Os/Ir)Cl/Br_6$ a mis en évidence l'influence du spin électronique dans l'induction du ferromagnétisme par l'énergie du champ cristallin [33].

Il est intéressant de noter que ces pérovskites doubles, dont la conductivité thermique est extrêmement faible, ont la particularité de conserver leurs propriétés ferromagnétiques à des températures supérieures à la température ambiante [34,35]. En outre, des analyses magnétiques et de transport ont été réalisées sur le $Cs_2AgFeCl_6$ et ce matériau présente des propriétés semi-conductrices ferromagnétiques de type p [36,37]. Une étude très récente rapportée par Huda A. et *al.* [38] explore les propriétés magnétiques de la pérovskite à double vacance K_2TcY_6 ($Y = Cl, Br$) et constate que ce composé présente des propriétés ferromagnétiques semi-conductrices avec des températures de Curie de 545 K et 505 K respectivement. D'autre part, les résultats expérimentaux [39] sur le K_2TcY_6 indiquent qu'un moment magnétique significatif et un ordre de spin ferromagnétique dans des matériaux initialement non magnétiques peuvent être générés par l'atome Tc.

Dans le présent travail, motivés par ces résultats, nous avons étudié les pérovskites doubles A_2WCl_6 ($A = Br, Cs$) ordonnées par vacance en utilisant des méthodes de pointe basées sur les premiers principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [40], y compris le couplage spin-orbite. Le choix du cation du site B comme atome de tungstène (W) présente l'avantage d'être non toxique et respectueux de l'environnement, tout en conservant les structures de la pérovskite.

2-Détails de calcul

Les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés doubles pérovskites lacunaire ordonnée $(\text{Rb/Cs})_2\text{WCl}_6$ sont étudiées à l'aide de la méthode FP-LAPW[41] dans les calculs DFT. Le potentiel de corrélation d'échange GGA-WC [42] est utilisé dans cette méthode. Habituellement, l'approximation GGA ne parvient pas [43,44] à reproduire correctement la structure énergétique, magnétique et électronique dans les états fondamentaux, c'est pourquoi la correction d'Hubbard est ajoutée pour améliorer encore ces propriétés. Cette approche est généralement suggérée pour les systèmes fortement corrélés tels que les systèmes avec des états d ou f partiellement remplis[45] ce qui est le cas de W, Rb et Cs. Le couplage spin-orbite est également utilisé pour améliorer les résultats. Ces calculs sont mis en œuvre dans le code WIEN2k [46], qui est considéré comme l'un des plus fiables et des plus efficaces pour résoudre les équations de Kohn Sham.

Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions: la région muffin-étain et la région interstitielle. La valeur maximale du moment angulaire dans la région sphérique a été étendue à $l_{\text{max}}=10$. Les rayons de la plus petite région Muffin-tin, R_{MT} , sont de 2.50, 2.5, 2.2, et 1,9 u.a. pour le Rb, Cs, W, et le Cl, respectivement. Ce choix permet d'éviter les fuites de charge à partir du noyau, de sorte que la convergence totale de l'énergie est assurée.

Une coupure d'onde plane $K_{\text{max}} \times R_{\text{MT}} = 8.0$ est utilisée pour les fonctions d'onde dans la région interstitielle (K_{max} représentant le plus grand vecteur de réseau réciproque utilisé dans l'expansion de l'onde plane). En outre, en utilisant le code GAP2[47] pour l'orbitale W d, la valeur de Hubbard U a été fixée à 3,9 eV. La méthode du tétraèdre modifié a été utilisée avec 3000 points k pour l'intégration dans l'espace k dans toute la zone de Brillouin (BZ) afin d'atteindre l'auto-consistance. Les critères de convergence tels que le changement de l'énergie totale, de la densité de charge et de la force sont respectivement fixés à 10^{-5} Ry, 10^{-4} f.u. et 10^{-2} eV/Å.

3. Références

- [1] Dietl T 2010 A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides *Nature Mater***9** 965–74
- [2] Bhatti S, Sbiaa R, Hirohata A, Ohno H, Fukami S and Piramanayagam S N 2017 Spintronics based random access memory: a review *Materials Today***20** 530–48
- [3] Žutić I, Fabian J and Das Sarma S 2004 Spintronics: Fundamentals and applications *Rev. Mod. Phys.***76** 323–410
- [4] A. Medvedkin G, Takayuki Ishibashi T I, Takao Nishi T N, Koji Hayata K H, Yoichi Hasegawa Y H and Katsuaki Sato K S 2000 Room Temperature Ferromagnetism in Novel Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ *Jpn. J. Appl. Phys.***39** L949
- [5] Sarma S D 2001 Spintronics: A new class of device based on electron spin, rather than on charge, may yield the next generation of microelectronics *American Scientist***89** 516–23
- [6] Ando K 2006 Seeking Room-Temperature Ferromagnetic Semiconductors *Science***312** 1883–5
- [7] Pan H, Yi J B, Shen L, Wu R Q, Yang J H, Lin J Y, Feng Y P, Ding J, Van L H and Yin J H 2007 Room-Temperature Ferromagnetism in Carbon-Doped ZnO *Phys. Rev. Lett.***99** 127201
- [8] Luitel H, Chettri P, Tiwari A and Sanyal D 2019 Experimental and first principle study of room temperature ferromagnetism in carbon-doped rutile TiO₂ *Materials Research Bulletin***110** 13–7
- [9] Luitel H, Chakrabarti M, Sarkar A, Dechoudhury S, Bhowmick D, Naik V and Sanyal D 2018 *Ab-initio* calculation and experimental observation of room temperature ferromagnetism in 50 keV nitrogen implanted rutile TiO₂ *Mater. Res. Express***5** 026104
- [10] Luitel H and Sanyal D 2017 *Ab initio* calculation of magnetic properties in B, Al, C, Si, N, P and As-doped rutile TiO₂ *Int. J. Mod. Phys. B***31** 1750227
- [11] Luitel H, Roy S and Sanyal D 2018 *Ab-initio* calculation of the magnetic properties of P and As doped SnO₂ *Computational Condensed Matter***14** 36–9
- [12] Luitel H and Sanyal D 2019 Ferromagnetism in p-block-element doped ZnO: An *ab-initio* approach *Computational Condensed Matter***19** e00376
- [13] Luitel H, Roy S, Chakrabarti M, Chettri P, Tiwari A, Naik V and Sanyal D 2020 Room-temperature ferromagnetism in boron-doped oxides: a combined first-principle and experimental study *Philosophical Magazine Letters***100** 141–53
- [14] Wang S, Pan L, Song J-J, Mi W, Zou J-J, Wang L and Zhang X 2015 Titanium-Defected Undoped Anatase TiO₂ with p-Type Conductivity, Room-Temperature Ferromagnetism, and Remarkable Photocatalytic Performance *J. Am. Chem. Soc.***137** 2975–83
- [15] Sanyal D, Chakrabarti M, Nath P, Sarkar A, Bhowmick D and Chakrabarti A 2014 Room temperature ferromagnetic ordering in 4 MeV Ar⁵⁺ irradiated TiO₂ *J. Phys. D: Appl. Phys.***47** 025001

- [16] Luitel H, Sarkar A, Chakrabarti M, Chattopadhyay S, Asokan K and Sanyal D 2016 Positron annihilation lifetime characterization of oxygen ion irradiated rutile TiO₂ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms***379** 215–8
- [17] Venkatesan M, Fitzgerald C B and Coey J M D 2004 Unexpected magnetism in a dielectric oxide *Nature***430** 630–630
- [18] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J and Ferrand D 2000 Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors *Science***287** 1019–22
- [19] Sharma P, Gupta A, Rao K V, Owens F J, Sharma R, Ahuja R, Guillen J M O, Johansson B and Gehring G A 2003 Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO *Nature Mater***2** 673–7
- [20] Kittilstved K R, Norberg N S and Gamelin D R 2005 Chemical Manipulation of High- T C Ferromagnetism in ZnO Diluted Magnetic Semiconductors *Phys. Rev. Lett.***94** 147209
- [21] Sundaresan A, Bhargavi R, Rangarajan N, Siddesh U and Rao C N R 2006 Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides *Phys. Rev. B***74** 161306
- [22] Sanyal D, Chakrabarti M, Roy T K and Chakrabarti A 2007 The origin of ferromagnetism and defect-magnetization correlation in nanocrystalline ZnO *Physics Letters A***371** 482–5
- [23] Coey J M D 2005 ferromagnetism *Solid State Sciences***7** 660–7
- [24] Masrour R, Hlil E K, Hamedoun M, Benyoussef A, Mounkachi O and El Moussaoui H 2014 Electronic and magnetic properties of MnAu nanoparticles *Journal of Magnetism and Magnetic Materials***354** 159–62
- [25] Fang H, Raissa R, Abdu□Aguye M, Adjokatse S, Blake G R, Even J and Loi M A 2015 Photophysics of Organic–Inorganic Hybrid Lead Iodide Perovskite Single Crystals *Adv Funct Materials***25** 2378–85
- [26] Kobayashi K-I, Kimura T, Sawada H, Terakura K and Tokura Y 1998 Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure *Nature***395** 677–80
- [27] Ravi S 2020 High Curie temperature and room temperature magnetoresistance in Pr₂FeCrO₆ material for spintronics applications *Materials Letters***278** 128448
- [28] Ramdane O, Labidi M, Masrour R, Labidi S, Ellouze M and Rehamnia R 2023 Study of Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Cubic and Tetragonal Ba₂FeMoO₆ *J Supercond Nov Magn***36** 373–87
- [29] Bessimou M and Masrour R 2023 Magnetocaloric effect and magnetic properties of Dy₂CoMnO₆: Monte Carlo study *Philosophical Magazine***103** 56–66
- [30] Maughan A E, Ganose A M, Bordelon M M, Miller E M, Scanlon D O and Neilson J R 2016 Defect Tolerance to Intolerance in the Vacancy-Ordered Double Perovskite Semiconductors Cs₂SnI₆ and Cs₂TeI₆ *J. Am. Chem. Soc.***138** 8453–64

- [31] Chang T, Wei Q, Zeng R, Cao S, Zhao J and Zou B 2021 Efficient Energy Transfer in Te⁴⁺-Doped Cs₂ZrCl₆ Vacancy-Ordered Perovskites and Ultrahigh Moisture Stability via A-Site Rb-Alloying Strategy *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 1829–37
- [32] Mahmood Q 2023 First-principles calculations to investigate role of 4d electrons spin (Mo/Tc) in half metallic ferromagnetism, and thermoelectric characteristics of Rb₂(Tc, Mo)X₆ (X = Cl, Br) *Ceramics International* **49** 25121–9
- [33] Mustafa G M, Hassan M, Aloufi N M, Saba S, Al-Qaisi S, Mahmood Q, Albalawi H, Bouzgarrou S, Somaily H H and Mera A 2022 Half metallic ferroamgnetism, and transport properties of vacancy ordered double perovskites Rb₂(Os/Ir)X₆ (X = Cl, Br) for spintronic applications *Ceramics International* **48** 23460–7
- [34] Ullah R, Ali M A, Murtaza G, Khan A and Mahmood A 2020 Ab initio study for the structural, electronic, magnetic, optical, and thermoelectric properties of K₂OsX₆ (X = Cl, Br) compounds *Int J Energy Res* **44** 9035–49
- [35] Azmat Ali M, Murtaza G and Laref A 2020 Exploring ferromagnetic half-metallic nature of Cs₂NpBr₆ via spin polarized density functional theory* *Chinese Phys. B* **29** 066102
- [36] Radja K, Farah B L, Ibrahim A, Lamia D, Fatima I, Nabil B, Mohamed A, Al-Douri Y and El-Rehim A F A 2022 Investigation of structural, magneto-electronic, elastic, mechanical and thermoelectric properties of novel lead-free halide double perovskite Cs₂AgFeCl₆: First-principles calcuations *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **167** 110795
- [37] Gherriche A, Bouhemadou A, Al-Douri Y, Bin-Omran S, Khenata R and Hadi M A 2021 Ab initio exploration of the structural, elastic, electronic and optical properties of a new layered perovskite-type oxyfluoride: CsSrNb₂O₆F *Materials Science in Semiconductor Processing* **131** 105890
- [38] Alburaih H A, Nazir S, Noor N A, Laref A and Saad H.-E. M M 2024 Physical properties of vacancy-ordered double perovskites K₂TcZ₆ (Z = Cl, Br) for spintronics applications: DFT calculations *RSC Adv.* **14** 1822–32
- [39] Elder M, Fergusson J E, Gainsford G J, Hickford J H and Penfold B R 1967 Potassium pentachlorohydroxytechnetate(IV) *J. Chem. Soc., A* 1423
- [40] Kohn W and Sham L J 1965 Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects *Phys. Rev.* **140** A1133–8
- [41] Blaha P, Schwarz K, Sorantin P and Trickey S B 1990 Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems *Computer Physics Communications* **59** 399–415
- [42] Wu Z and Cohen R E 2006 More accurate generalized gradient approximation for solids *Phys. Rev. B* **73** 235116
- [43] Csonka G I, Perdew J P, Ruzsinszky A, Philipsen P H T, Lebègue S, Paier J, Vydrov O A and Ángyán J G 2009 Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids *Phys. Rev. B* **79** 155107
- [44] Anisimov V I, Zaanen J and Andersen O K 1991 Band theory and Mott insulators: Hubbard *U* instead of Stoner *I Phys. Rev. B* **44** 943–54
- [45] Hubbard J 1963 1963RSPSA. 276. 238H. vol. 276 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 238

[46] Blaha P, Schwarz K, Tran F, Laskowski R, Madsen G K H and Marks L D 2020 WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids *The Journal of Chemical Physics***152** 074101

[47] Jiang H, Gómez-Abal R I, Li X-Z, Meisenbichler C, Ambrosch-Draxl C and Scheffler M 2013 FHI-gap: A code based on the all-electron augmented plane wave method *Computer Physics Communications***184** 348–66

Chapitre I : Le modèle théorique

Chapitre : I**I-Equation de Schrödinger à un électron****I-1. Hamiltonien exact du cristal**

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. 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 :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I-1})$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{total} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{I-2})$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (I-1) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N corps.

I-1.1. Approximation de Born Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [21], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et

l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux- noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{I-3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{nn} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

I-1.2. Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [6] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{approchée} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{I-4})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est sur estimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [6] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{I-5})$$

Le calcul variationnelle montre que chaque fonction d'onde $\psi_i(r)$ doit pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$ être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique $\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$ avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i = E_i\Psi_i(r) \quad (\text{I-6})$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ de cette équation est issu directement du hamiltonien H . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (I-6), $U_i(r)$, appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j

$$U_i(r) = \iiint \frac{e^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (\text{I-7})$$

Avec, pour densité électronique au point r'

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad (\text{I-8})$$

Il existe N équations de la forme (I-6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [7-8], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [8-9] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «s-p» des métaux simples.

- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [10] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [11-12] applicables à une plus grande variété de matériaux. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [13]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

I-2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I-2.1. Introduction

Après la formulation de la mécanique quantique, *Thomas* (1926) et *Fermi* (1928) a introduit l'idée d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons. Cette idée a été suivie par un travail purement théorique du à *Hohenberg* et *Kohn* (1964) [1], qui ont donné la formulation d'une nouvelle théorie qui s'appelle ; la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) [2,3]. Après cette formulation, les physiciens se sont motivés pour chercher des nouvelles approches de calcul des structures électroniques (*Kohn* et *Sham* ; 1965). *Slater* [4] (1951) a développé une approche connue sous le nom de la méthode $X\alpha$. Cette méthode est utilisée dans l'approximation de *Hartree-Fock* [5,6]. La méthode $X\alpha$ est généralement prise comme une forme simplifiée de la *DFT*. Contrairement à la théorie de *Hartree-Fock* qui se base sur une description des électrons individuels interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système, la *DFT* est basée sur la considération du système à "tout électrons".

Dans la *DFT*, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du Coulomb dû aux interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et de corrélation dû aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie, la densité totale des électrons est considérée comme étant la somme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (*LDA*) [14,15]

Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de *Hartree-Fock*. La *DFT* a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques. Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la *LDA*, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (*LSDA*) [16].

En réalité, l'application de l'approche de *Hartree-Fock* et l'approximation de la densité locale du spin dépend du type d'interaction entre les particules du système. Si ces interactions ont une dimension plus grande que la distance inter atomique, l'approche qui donne des bons résultats, c'est celle de *Hartree-Fock*, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (*MO*), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance inter atomique. Mais, si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance inter atomique, l'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement. Plusieurs travaux effectués en utilisant la *LDA* [17,18] ont montrés que cette approche donne des bons résultats et fournies de meilleures informations sur les propriétés structurales des métaux, des composés de métaux de transition et des molécules.

I-2. 2. L'évolution de la fonctionnelle de densité.

L'avantage du développement de la *DFT* [2,3] consiste dans le calcul des structures des bandes énergétiques pour les solides, qui ont une vaste application dans la technologie moderne actuelle. Dans les années soixante (1960) [19], quand la chimie quantique commence par des études systématique de *Hartree-Fock* sur les petites molécules [20], le calcul de structure des bandes a été possible seulement pour les systèmes simples, tels que pour le Cuivre où le Silicium qui contiennent seulement quelques atomes par maille élémentaire.

La physique de l'état solide a pour but la compréhension des comportements électronique (conduction, résistivité,...), des types de liaison, et la prédiction des excitations électronique (le gap et les spectres photo excitation,...etc.). Pour une structure cristalline donnée, le potentiel cristallin est construit à partir des densités atomiques superposées. Les bandes d'énergie sont évaluées pour des points spéciaux dans l'espace des phases sans perfectionner la densité d'électron à travers la procédure self-consistence. La forme du potentiel cristallin est simplifié dans l'approximation *muffin-tin* qui a été développée par Slater (1937) [21], a un potentiel a symétrie sphérique autour des atomes et un potentiel constant entre les sphères atomiques. En 1970, la *DFT* devient une méthode très large en base, dans les calculs des structures de bandes d'énergie. Telles que la méthode des ondes planes augmentés (*APW*) (Slater, 1937) [22] et la méthode de *Korringa-Kohn-Rostoker* (*KKR*) (Korringa, 1947; Kohn et Rostoker, 1954) [23,24]. Qui sont très ennuyeux autant que le système d'équation est résolu dans chaque étape itérative de la procédure self-consistence non linéaire (les éléments de matrice dépendent de l'énergie).

L'étape majeure dans le développement des ces techniques est l'introduction des méthodes linéaires telle que la méthode linéaire des ondes planes augmentés (*LAPW*) [25,26] [Koelling et Arbman, 1975 ; Andersen, 1975] et la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (*LMTO*) [26] [Andersen, 1975]. En 1980, les chimistes ont développé une seconde forme analytique dans la théorie de *Hartree-Fock* pour but d'investir des propriétés structurales et vibrationnelles des molécules. Alors que, les physiciens ont développé des méthodes self-consistentes à tout électron. Parmi elles, la méthode linéaire des ondes planes augmentés avec un potentiel total (*FP-LAPW*) [20] c'est cette méthode qui va être utilisée.

La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre très élevé des interactions, la

résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations faites par Dirac (1929), dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Le développement de la *DFT-LDA* a été mis en évidence pour résoudre ce type de problèmes et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unitaire.

I-3. La formulation de la DFT.

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3] et de LDA [14,15] est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [1]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + U + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (\text{I-9})$$

Premièrement, Hohenberg et Kohn [1] ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $\rho(r)$, donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(r)$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{I-10})$$

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree

$$F_{HK}[\rho] = \frac{1}{2} \iint 2\rho(r)\rho(r') dr dr' + G[\rho] \quad (\text{I-11})$$

$G[\rho]$ est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle 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 quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn [1] montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho]$.

Par conséquent, si la fonctionnelle universelle $F[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho]$. Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_s = T + V = \sum_i^N (-\nabla^2) + \sum_I^N V_s(r_I) \quad (\text{I-12})$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

$$[-\nabla^2 + V_s(r)]\phi(k, r) = E_j \phi_j(k, r) \quad (\text{I-13})$$

Où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho[r] = \sum_{jk}^{occ} |\phi_j(k, r)|^2 \quad (\text{I-14})$$

Kohn et Sham [2] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé la propriété variationnel pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par suite, $G[\rho]$ est de la forme :

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I-15})$$

Où T_s est l'énergie cinétique d'une particule libre et $E_{xc}[\rho]$ une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle \Psi | T | \Psi \rangle = \sum_{jk}^{\text{occ}} \int \phi_j^*(k, r) (-\nabla^2) \phi_j(k, r) dr \quad (\text{I-16})$$

Nous avons ainsi isolé deux termes : Le terme de Hartree dans l'équation (I-11) et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (I-15), qui ont tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres.

Ces termes sont vraisemblablement les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie. $E_{xc}[\rho]$

I-4. L'approximation de la densité locale (LDA)

Plusieurs procédures conventionnelles appliquées dans le calcul de l'énergie des bandes des solides sont basées sur *DFT* et la *LDA*

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (\text{I-17})$$

ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation ε_{xc} est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposé uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [27], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [28].

Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [29], Callaway et March [30], Dreizler et Provincia [31], Parr et Yang [32]).

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit désormais sous la forme :

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi_s | T | \phi_s \rangle + \int \left(\frac{1}{2} \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{ext}(r) + \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \right) \rho(r) dr \quad (\text{I-18})$$

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS) [2].

$$\left[-\nabla^2 + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + V_{xc}(\rho(r)) \right] \Psi_j(k-r) = E_j(k) \Psi_j(k,r) \quad (\text{I-19})$$

Où $V_{xc}(\rho(r))$ est le potentiel pour l'échange et la corrélation

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \mu_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{I-20})$$

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int dr^3 \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{I-21})$$

et où μ_{xc} est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité $\rho(r)$. Les estimations les plus utilisées de ε_{xc} et μ_{xc} ont été données par Hedin et Lundqvist [33].

L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la

théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local $V_{ex}(\rho(r))$ dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré.

Les potentiels utilisés par Slater [4], Gaspar [34] et Kohn & Sham [2] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation X_α

$$V_{ex}\rho(r) = \frac{3}{2}\alpha[-2(\frac{3}{\pi}\rho(r))^{\frac{1}{3}}] \quad (\text{I-22})$$

où α est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et $2/3$ pour le potentiel de Kohn-Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de α donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle $[2/3, 1]$. Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist [33] ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où $3\alpha/2$ est remplacé par une fonction β de la densité $\rho(r)$ sans paramètre ajustable :

$$V_{ex}\rho(r) = \beta(r_s)[-2(\frac{3}{\pi}\rho(r))^{\frac{1}{3}}] \quad (\text{I-23})$$

Avec $\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(r)}$

Et $\beta(r_s) = 1 + BX \log(1 + \frac{1}{X})$

Où $X = \frac{r_s}{A}$, $A = 21$, $c = 0.045$, $B = \frac{\pi AC}{2} \sqrt[3]{\frac{4}{9\pi}} = 0.7734$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin [35] puis par Moruzzi [36].

Dans le cas des systèmes polarisés, la densité de charge est décomposée en deux parties, la densité du spin haut $\rho \uparrow (r)$ et du spin bas $\rho \downarrow (r)$.

Donc, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée comme étant une fonctionnelle de deux densités du spin d'électron, c'est l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [14,15]:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{XC}^{unif}[\rho \uparrow(r) + \rho \downarrow(r)] \quad (\text{I-24})$$

Il existe plusieurs formes pour le terme $\varepsilon_{XC}^{unif}(\rho)$ dans la littérature, on cite par exemple, la forme donnée par *Hedin-lindqvist* (1972) [33]; *Moruzzi, Janak, et William* (1978) [42], où celle de *Ceperly et Alder* [43].

I-4-1 L'approximation de Ceperly et Alder

Dans cette approche, l'énergie d'échange $\varepsilon_X(\rho)$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac, et l'énergie de corrélation $\varepsilon_C(\rho)$ est paramétrisée par *Perdew et Zunger* :

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (\text{I-25})$$

Ce qui donne :

$$V_X = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{I-26})$$

Pour l'énergie $\varepsilon_C(\rho)$, la condition qui doit être vérifiée est : $(\frac{4\pi}{3}\rho)r_s = 1$, où r_s est le paramètre de séparation inter électronique. Il y'a deux cas :

1- Pour $r_s < 1$

$$V_C = 0.031 \ln r_s - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln r_s - 0.0084 r_s \quad (\text{I-27})$$

2- Pour $r_s \geq 1$

$$V_C = -0.1423[1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s / (1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2] \quad (\text{I-28})$$

I-4-2. L'approximation de Hedin et Lundqvist :

Dans cette approximation, les deux termes sont déterminés comme suit :

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} = \frac{-3}{4\pi\alpha r_s} e^2 \quad (\text{I-29})$$

Avec r_s est le paramètre d'un gaz d'électron qui vérifie la condition suivante :

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_B) = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I-30})$$

Donc, le potentiel d'échange devient :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (\text{I-31})$$

L'énergie de corrélation prend la forme suivante :

$$\varepsilon_C(r_s) = \frac{-ce^2}{2} \left[(1+x^3) \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{I-32})$$

Où $c=0.045$ et $x = \frac{r_s}{21}$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_C(r_s) = \varepsilon_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_C(r_s)}{dr_s} = \frac{-ce^2}{2} \log(1+1/x) \quad (\text{I-33})$$

Malgré que l'approximation de la densité locale reste très efficace, mais dans certains cas on puisse remarquer une sorte d'inefficacité. On note par exemple la sous-estimation du paramètre du réseau et la surestimation de module de compressibilité.

Donc, pour améliorer ces résultats, une nouvelle correction a été introduite par l'ajout du gradient

I-5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [37,38]. Dans cette approximation, une expression similaire à l'équation (I-21) est utilisée, mais avec $\varepsilon_{XC}[\rho]$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient $\varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|)$,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int dr^3 f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) \quad (\text{I-34})$$

La GGA améliore les propriétés de l'état fondamental des atomes légers, des molécules, des agrégats et des solides composés. Plusieurs propriétés des métaux de transition 3d sont perfectionnées. L'énergie magnétique des métaux de transition 3d peut être sur estimée.

La GGA conduit à une augmentation successive pour le paramètre du réseau de quelques matériaux qui contient les éléments lourds, et ceci détériore la qualité des résultats relativement à la LDA.

I-6. Les caractéristiques de la DFT

I-6.1. Généralité

Dans les solides, le théorème de Bloch facilite les calculs de la DFT, car la densité de charge a la même périodicité que le réseau, ainsi que l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule. Les orbitales de K.S avec différents moments de Bloch sont couplées indirectement par la densité, qui dépend du potentiel. Dans les calculs basés sur la DFT, les équations de K-S d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble de points dans la zone de Brillouin, et les orbitales qui en résultent sont utilisées dans la construction de la densité de charge.

La *DFT* a été appliquée sur tous les éléments du tableau périodique, y compris les éléments lourds qui ont un effet relativiste très important tels que les métaux de transition, les terres rares, et les actinides. Cette approche peut être utilisée aussi pour l'étude des matériaux avec différentes liaisons, métallique, covalente, et ionique. En plus, avec l'introduction des corrections par l'ajout du gradient dans le calcul de terme d'échange et de corrélation, même les faibles interactions tel que les liaisons d'hydrogène peuvent raisonnablement bien être décrites. Les premiers résultats obtenus par cette approche sont : la densité d'électron, l'énergie et la fonction d'onde d'une particule, et l'énergie totale, ainsi que les autres propriétés (électroniques, optiques, et magnétiques, les moments dipolaires, la polarisabilité, et les moments magnétiques...etc.).

I-6.2. Domaine d'application :

Par analogie à la méthode de *Hartree-Fock*, les calculs basés sur la *DFT* fournissent de bons résultats pour les propriétés structurales, électroniques, et vibrationnelles. Ainsi, elle permet une meilleure prédiction des propriétés optiques, et magnétiques en comparaison avec la méthode de Hartree-Fock.

I-6-3. Exactitude :

Pour les solides, les molécules, et les surfaces, les distances inter atomique d'équilibre sont prédites avec précision dans le calcul de la *DFT* avec 0.02% par rapport aux données expérimentales, ainsi que les angles des liaisons calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Les résultats obtenus par cette méthode sont comparable à ceux trouvés par les autres méthodes de la mécanique quantique qui sont corrélées et très sophistiquées tel que la théorie du Cluster couplé (*coupled cluster theory*) ; par exemple, les fréquences vibrationnelles sont prédites avec une exactitude de l'ordre de $10\text{-}50\text{ cm}^{-1}$). Jusqu'à présent, il y'a aucune théorie qui nous permet une amélioration systématiques de la

précision des résultats obtenus par la *DFT*, ceci est une différence conceptuelle majeure en comparaison avec les méthodes de la théorie de *Hartree-Fock* où il y'a une technique qui contrôle cette précision. Les calculs de la *DFT* entraînent des intégrations numériques en addition à l'évolution des expressions analytiques. Ces intégrations numériques introduisent une difficulté numérique dans la géométrie d'optimisation des molécules hautement flexible. Ainsi, la précision numérique des calculs de *Hartree-Fock* est limitée par la précision des machines (typiquement 14 décimales) tandis que la précision des calculs de la *DFT* est gouvernée par la résolution de la grille.

I-7. La solution de l'équation de Kohn et Sham d'une seule particule

Les méthodes de calcul des structure des bandes basées sur la *DFT* sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de *Kohn et Sham*. Le choix de la représentation est fait pour réduire le temps de calcul, minimiser les efforts, et atteindre une exactitude suffisante. Ceci a conduit à l'utilisation d'une large gamme de techniques avec différentes bases, comme le pseudo potentiel ab-initio (*APW*) [38,39], la méthode linéaire des ondes plane augmentés (*LAPW*) [39], la méthode linéaire de (*LKKR*) [40,41], et plusieurs autres méthodes. Dans la méthode du pseudo potentiel ab-initio et la méthode *LAPW*, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{I-35})$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ sont les coefficients associés. Après le choix de la base, ces coefficients sont les seules variables dans le problème (on note que la densité dépend seulement des orbitales de *Kohn et Sham*) et l'énergie totale dans la *DFT* est variationnelle. La solution consiste à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s(\rho)$, on utilise les valeurs propres de la particule unique :

$$E(\rho) = E_{ii}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{XC}(\rho) - \int d^3r \rho(r) (V_{XC}(r) + \frac{1}{2}V_H(r)) \quad (\text{I-36})$$

où la somme est calculée sur les orbitales occupées, L'optimisation des coefficients $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge self-consistent se font séparément. Dans le schéma figure (I-1), il est nécessaire de déterminer à plusieurs reprises les $C_{i\alpha}$ qui résoudre les équations d'une seule particule .

Pour une densité de charge fixe. En utilisant quelque techniques numériques standard, on peut construire l'équation séculaire donnée par :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{I-37})$$

I-8. La self consistence dans les calculs de la DFT.

La puissance du théorème de *Hohenberg* et *Kohn* réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (I-14) [37], et la densité de charge de la $(i+1)$ ^{ième} itérations a la forme suivante :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{ent}^i + \alpha\rho_{sort}^i \quad (\text{I-38})$$

Où α est le paramètre de mixage. Si α est suffisamment petit les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi elles on trouve la méthode de *Broyden* (1965) [38] qui s'effectue selon le schéma de la figure (I-1). Ce processus commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho^{ent}(r)$, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(r)$ qui est utilisé dans la résolution des équations de *Kohn* et *Sham* d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi.

Après cette étape, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (I-42) et le processus se répète jusqu'à la convergence de la densité ; c'est l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) [37,38]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{I-39})$$

Donc, en gardant la même expression que la *LDA*, et on remplace le terme $\varepsilon_{xc}(\rho)$ par une fonction locale de la densité et de son gradient. Plusieurs calculs ont été effectués avec succès sur une variété de matériaux et pour plusieurs paramétrisations (*Perdew et Wang* (1992)[38] ; *Singh et Ashkenazi* (1992)[41] ; *Korling et Haglund* (1992)[34] ; *Perdew, Brouke, et Ernzerhof* (1996))[44]

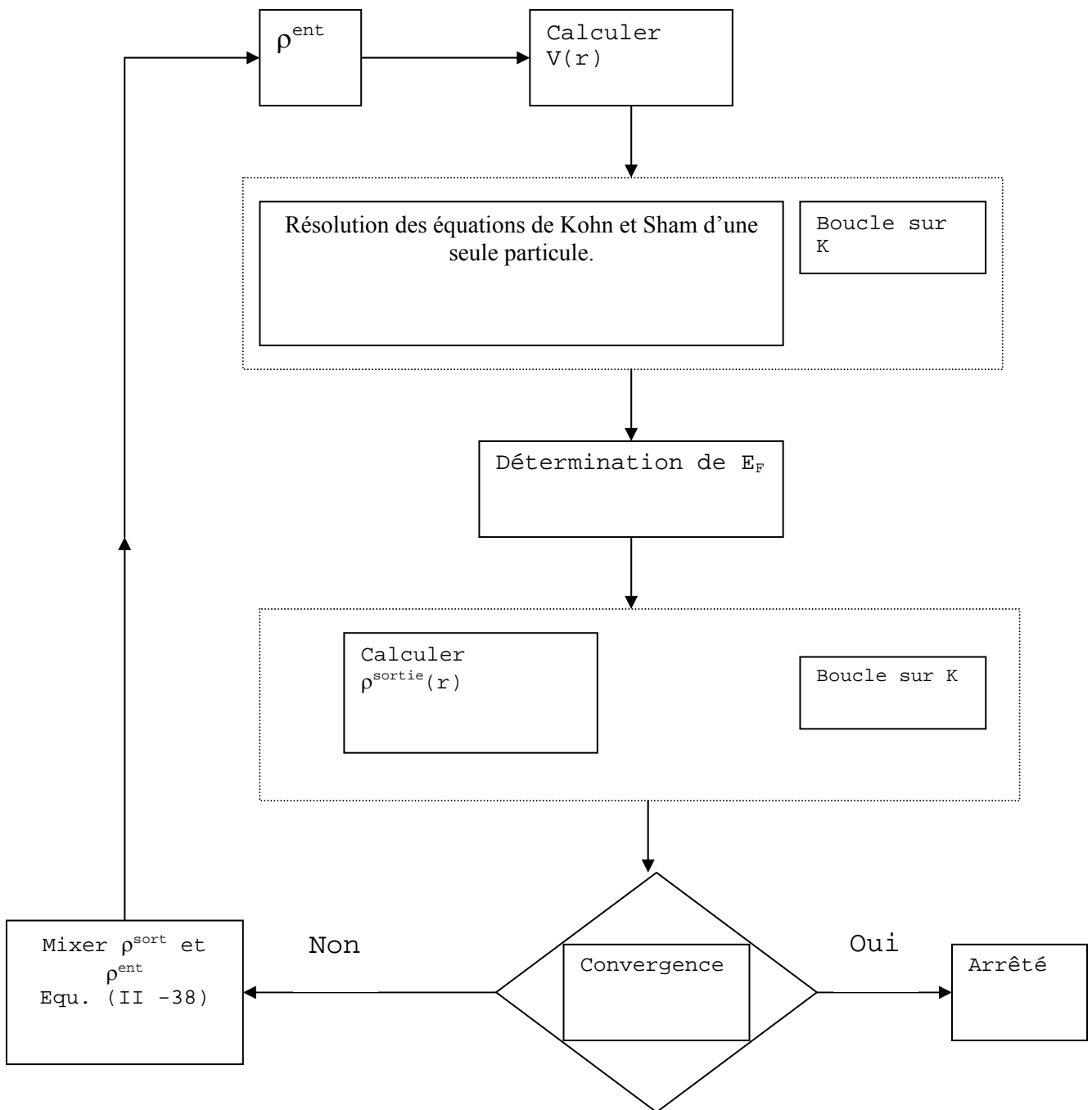


Figure I-1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité [38]

Références

- [1] H. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965)
- [3] R. M. Dreigh and E. K. U. Gross, Density functional Theory (Springer. Verlap, Berlin. 1991) ; R. G. Parr and W. Yang, Density Functional Theory of atoms and molecules (Oxford, New York, 1989)
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951)
- [5] R. Doversi, C. Pasami, F. Ricca, C. Roelti, and V. R. Samder, Phys. Rev. B **30**, 972 (1984).
- [6] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [7] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [8] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. **8**(1965).
- [9] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [11] J. Korryng, Physica **13**, 392 (1947)
- [12] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [13] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [14] G. Ortiz, Phys. Rev. B**45**, 11328 (1992)
- [15] C. Bowen, G. Supiyama, and B. J. Alder, Phys. Rev. B **50**, 14838 (1994) ; S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. , 689 (1995).
- [16] G. Ortiz, Phys. Rev. B **45**, 11328 (1992)
- [17] E. I. Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud. Int. J. Quantum Chem. S 29, 61 (1995).
- [18] V. Ozolin and M. Körling. Phys. Rev. B **48** ; 18304 (1993)
- [19] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umrigar, Phys. Rev. B **10**, 14947 (1994)
- [20] Hartree and Molecule
- [21] J. C. Slater Phys. Rev. **51**, 846 (1937)

-
- [22] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A.C Switendick, A procedure for calculating electron energy bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in computational physics, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [23] Korringa.J, on the calculation of a Bloch wave in a metal, *physica*, **13**, 392, 1947
- [24] Kohn W. and Rostoker, N. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattice with an application to mettalic lithium, *Phys. Rev.* **94**,1111,1954.
- [25] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys.* **F5**. 2041 (1975)
- [26] O.K. Andersen, *Phys. Rev.***B12**, 3060
- [27] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev.* **B15**, 5049 (1977)
- [28] Moruzziet al *physics*, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [29] S. Lundqvist, and N. H. March, « Theory of the inhomogenous electron gas », Plenum, New York, (1983).
- [30] J. Callaway and N. H. March, *Solid State Physics*, **38**, 135 (1984).
- [31] R.M. Dreizler and J. Provincia, « density functional methods in physics », Plenum, New York, (1985).
- [32] R. G. Parr and W. Yang, « Density functional theory of atoms and molecules », Oxford University Press, New York, (1989).
- [33] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [34] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* **3**, 263 (1954).
- [35] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic properties of metals* (Pergamon, New York) (1978)
- [36] U. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972)
- [37] J.I. Perdew, in *elctronic structure of solids 91*, edited by P. Zeische and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin, 1991) p.11
- [38] C. G. Broyden. *Math. Comp*, **19**, 577 (1965).
- [39] Langreth, D.C. and Mehl, M.J (1983) *Phys. Rev.* **B28**. 1809
- [40] Becke, A.D. (1988). *Phys. Rev.* **A38**, 3098
- [41] Singh, D.J and Ashkenazi.J. (1992) *Phys. Rev.* **B46**,11570

- [42] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic properties of metals (Pergamon, New York) (1978)
- [43] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett **45**, 566 (1980)
- [44] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett **77**, 3865 (1996)

Chapitre II : La méthode et le code du calcul

II. Introduction

Nous avons donc maintenant une approximation nous permettant de calculer l'énergie totale d'un système grâce à l'approche de Kohn et Sham de la DFT. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on utilise le développement des fonctions d'onde sur une base d'ondes planes $e^{i(k+G).r}$.

La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite dite, l'énergie de coupure.

II.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2,3].

Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « Muffin tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential LAPW* ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II.2. La méthode APW :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [3]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la

forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure. II-1).

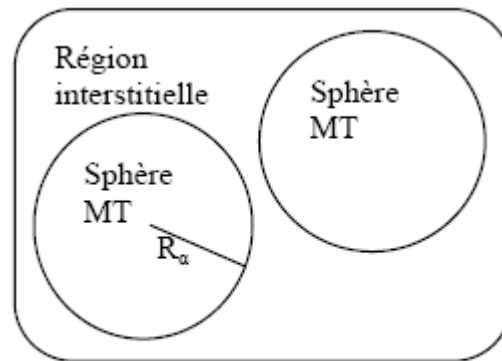


Figure II-1 : Potentiel « Muffin-Tin » [3]

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-2})$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et $A_{\ell m}$ les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{\ell m}$.

La fonction $U_\ell(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \quad (\text{II-3})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_ℓ l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-2) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [4] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)r.U_1U_2 = U_2 \frac{d^2r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2r.U_2}{dr^2} \quad (\text{II-4})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-4) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_ℓ est une valeur propre. 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 $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients $A_{\ell m}$ doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi.i^\ell}{\Omega^{1/2}U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(K + g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(G + G) \quad (\text{II-5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients $A_{\ell m}$ sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_ℓ sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_ℓ . En conséquence, l'énergie E_ℓ doit être égale à celle de la bande d'indice G ; Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_\ell(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II-4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_ℓ , la valeur de $U_\ell(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_\ell(R_\alpha)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.3. Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_\ell(r) Y_{\ell m}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_\ell(r) Y_{\ell m}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_ℓ sont définies comme dans la méthode APW, équation (II-2) et la fonction $\dot{U}_\ell(r) Y_{\ell m}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad \text{(II-6)}$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_ℓ et \dot{U}_ℓ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur.

Alors, les fonctions d'ondes ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode

FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-7})$$

Où les coefficients $B_{\ell m}$ correspondent à la fonction \dot{U}_ℓ et sont de même nature que les coefficients $A_{\ell m}$. Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_ℓ diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_ℓ peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_ℓ et de l'énergie E_ℓ .

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell) \dot{U}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \quad (\text{II-8})$$

Où $O((E - E_\ell)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_\ell)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_\ell)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_ℓ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

En général, si U_ℓ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_ℓ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [6] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre $E_{\ell i}$ de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour N=2 et $E_{\ell 1}$ proche de $E_{\ell 2}$, tandis que pour N >2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [7] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation (E_ℓ) :

Les fonctions U_ℓ et \dot{U}_ℓ sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même ℓ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_ℓ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_ℓ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitaux locaux. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_ℓ devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes.

Pour un calcul précis de la structure électronique, E_ℓ doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même ℓ .

II.4. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone Interstitielle, elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_\ell(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell(r)$.
- Les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire ℓ_{\max} et pour la représentation du cutoff G_{\max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{\max} = \ell_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

II.4.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_ℓ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_ℓ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad (\text{II-9})$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $\ell = 0$.

La condition aux limites $rU_\ell(r) = 0$ ayant été appliquée, et la dérivée par rapport à l'énergie E_ℓ est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad (\text{II-10})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 \cdot U_\ell^2(r) dr = 1 \quad (\text{II-11})$$

U_ℓ est une solution homogène de l'équation inhomogène (II-9) de la forme

$$h_\ell \dot{U}_\ell - E\dot{U}_\ell = U_\ell$$

En utilisant la condition de normalisation (II-10), il apparaît immédiatement que la fonction U_ℓ et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 \cdot U_\ell(r) \cdot \dot{U}_\ell(r) dr = 0 \quad (\text{II-12})$$

La fonction \dot{U}_ℓ est normalisée :

$$N_1 \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \cdot \dot{U}_\ell^2(r) dr \quad (\text{II-13})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U'_\ell(R_\alpha)\dot{U}_\ell(R_\alpha) - U_\ell(R_\alpha)\dot{U}'_\ell(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II-14})$$

Avec,

$$U'_\ell(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial r} \right) \text{ et } \dot{U}_\ell(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_\ell(r)$ et $\dot{U}_\ell(r)$.

Avec cette normalisation on peut développer $U_\ell(r)$ sous la forme :

$$U_\ell(E + \delta) = U_\ell(E) + \delta \dot{U}_\ell(E) + \dots \quad (\text{II-15})$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_\ell(r)$, soit $(\|\dot{U}_\ell\|)$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [4] quand : $\|\dot{U}_\ell\| |E_l - E| \leq 1$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique)
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivé de $U_\ell(r)$

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite.

La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, que par Goedecker [8].

II.4.2. Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FPLAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT, et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k.

La modification relativiste consiste à remplacer (II-9) et (II-10) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [9] (voir aussi Rosicky [10], Wood et Boring[11], Takeda [12], Macdonald et al [13]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac, avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement .

L'Hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha.p + (\beta - 1)m.c^2 + V(r) \quad (\text{II-16})$$

Avec les deux matrices α et β :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-17})$$

Si ψ sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions Φ et χ :

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{II-18})$$

Φ Est appelée la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma.p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (\text{II-19})$$

$$c(\sigma.p)\Phi = (\varepsilon - V + 2m.c^2)\chi \quad (\text{II-20})$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma.p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)^{-1}(\sigma.p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{II-21})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2} \quad (\text{II-22})$$

Avec

$$p.V = V.p - i\hbar\nabla V \quad (\text{II-23})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma.p) = (\sigma\nabla.p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{II-24})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2} \right) \frac{p^2}{2m} - V \right] \Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2} (\nabla V \nabla \Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2} (\sigma [\nabla V, p] \Phi) = \varepsilon \Phi \quad (\text{II-25})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (II.10) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3.c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2.c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L} \cdot \vec{s}) \right] \Phi = \varepsilon \Phi \quad (\text{II-26})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\psi_{\kappa\infty} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\infty} \\ -if_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{II-27})$$

Et les fonctions f_{κ} et g_{κ} vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_{\kappa}}{dr} \equiv f'_{\kappa} = \frac{1}{c} (V - E) g_{\kappa} + \left(\frac{\kappa - 1}{r} \right) f_{\kappa} \quad (\text{II-28})$$

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} \equiv g'_{\kappa} = -\frac{(\kappa + 1)}{r} g_{\kappa} + 2Mcf_{\kappa} \quad (\text{II-29})$$

Où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{II-30})$$

κ , est le numéro quantique relativiste donné par ℓ et j , $\chi_{\kappa\infty}$ l'opérateur de spin, m et c , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (II-27) et (II-28) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right)\left[g_{\kappa}'' + \frac{2}{r}g_{\kappa}' - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}g_{\kappa}\right] - \frac{V'g_{\kappa}'}{4M^4c^2} + Vg_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r}\frac{V'g_{\kappa}'}{4M^4c^2} = Eg_{\kappa} \quad (\text{II-31})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k=\ell$ ou $k=-(\ell+1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [9] (voir aussi Rosicky [10], Wood et Boring [11], Takeda [12], Macdonald et al. [13]) ont aussi élaboré une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_{\kappa} \equiv \frac{1}{2Mc}g_{\kappa}' \quad (\text{II-32})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (II-33)

$$f = \phi_{\kappa} + \frac{1}{2Mcr}(\kappa+1)g_{\kappa} \quad (\text{II-33})$$

A partir de l'équation (II-30), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g_{κ} par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi_{\ell}' = -\frac{2}{r} + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c}(V-E)\right]g_{\ell} \quad (\text{II-34})$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice k par ℓ . Les équations (II-31) et (II-32) forment un système d'équations couplées ; On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac. L'équation (II-26) devient :

$$\psi_{k\infty} \equiv \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{\ell}\chi_{k\infty} \\ -i\left(-\phi_{\ell} + \frac{(k+1)}{2Mcr}\right)\sigma_r\chi_{k\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{II-35})$$

Et l'équation (II-34) écrite avec les nombres quantiques ℓ et m :

$$\psi_{\ell m s} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{\ell} Y_{\ell m} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_{\ell} + \frac{1}{r} g_{\ell} \sigma \cdot L \right) Y_{\ell m} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{II-36})$$

Où χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (II-32) et (II-33) Louks [14] définit les fonctions suivantes :

$$P_{\ell} = r g_{\ell}$$

Et

$$(\text{II-37})$$

$$Q_{\ell} = r c \phi_{\ell}$$

Alors :

$$P'_1 = 2MQ_1 + \frac{1}{r} P_1 \quad (\text{II-38})$$

$$Q'_{\ell} = -\frac{1}{r} Q_{\ell} + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V-E) \right] P_{\ell} \quad (\text{II-39})$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[\ell(\ell+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{II-40})$$

La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}'_{\ell} = 2(\dot{M}Q_{\ell} + M\dot{Q}_{\ell}) + \frac{1}{r} \dot{P}_{\ell} \quad (\text{II-41})$$

$$\dot{Q}_\ell = -\frac{1}{r}\dot{Q}_\ell + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E_\ell) \right] \dot{P}_\ell - \left[\frac{\ell(\ell+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_\ell \quad (\text{II-42})$$

On détermine les composantes g_ℓ et f_ℓ à partir des solutions de P_ℓ et Q_ℓ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (II-10) par $g_\ell^2 + f_\ell^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_ℓ disparaît et il ne reste plus que la composante g_ℓ et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'Hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle \ell \ m \ s | H | \ell' \ m' \ s' \rangle \quad (\text{II-43})$$

Où la matrice de recouvrement est :

$$\langle \ell \ m \ s | \ell' \ m' \ s' \rangle = \delta_{\ell' \ell} \delta_{m' m} \delta_{s' s} N_\ell - S_\ell \int d^2r \chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot \mathbf{L} Y_{\ell' m'} \chi_{s'} \quad (\text{II-44})$$

$$\text{Avec} \quad N_\ell \equiv \int dr r^2 \left\{ g_\ell^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_\ell'^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} g_\ell^2 \right] \right\} \quad (\text{II-45})$$

$$\text{Et} \quad S_\ell \equiv \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_\ell g_\ell' + \frac{1}{r^2} g_\ell^2 \right) \quad (\text{II-46})$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (II-41) et (II-42) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin haut et spin bas).

II.4.3. Détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$:

Les coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(\mathbf{k}_n) \equiv \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{II-47})$$

Avec $\mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum [A_{\ell m} U_{\ell}(E_{\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(E_{\ell})] Y_{\ell m}(r) \quad (\text{II-48})$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, \mathbf{k} le vecteur d'onde, et \mathbf{k}_n un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_{ℓ} est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_{ℓ} suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(\mathbf{k}_n, R_{\alpha}) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum i^{\ell} j_{\ell}(\mathbf{k}_n, R_{\alpha}) Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) Y_{\ell m}(R_{\alpha}) \quad (\text{II-49})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_{\alpha}^2 \Omega^{-1/2} i^{\ell} Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_{\ell}(\mathbf{k}_n)$$

$$a_{\ell}(\mathbf{k}_n) = \frac{\dot{U}_{\ell}(d/dr) j_{\ell}(\mathbf{k}_n R_{\alpha}) - (d\dot{U}_{\ell}/dr) j_{\ell}(\mathbf{k}_n R_{\alpha})}{R_{\alpha}^2 [(dU_{\ell}/dr) \dot{U}_{\ell} - U_{\ell} (d\dot{U}_{\ell}/dr)]}$$

$$B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_{\alpha}^2 \Omega^{-1/2} i^{\ell} Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_{\ell}(\mathbf{k}_n) \quad (\text{II-50})$$

$$b_{\ell}(\mathbf{k}_n) = \frac{(dU_{\ell}/dr) j_{\ell}(\mathbf{k}_n R_{\alpha}) - U_{\ell} (d/dr) j_{\ell}(\mathbf{k}_n R_{\alpha})}{R_{\alpha}^2 [(dU_{\ell}/dr) \dot{U}_{\ell} - U_{\ell} (d\dot{U}_{\ell}/dr)]}$$

Et, compte tenu de l'équation (II-13), l'équation (II-49) devient :

$$\begin{aligned}
 A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell \cdot Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\
 a_\ell(\mathbf{k}_n) &= [\dot{U}_\ell j'_\ell(n) - \dot{U}'_\ell(n)] \\
 B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\
 b_\ell(\mathbf{k}_n) &= [U'_\ell j_\ell(n) - U_\ell j'_\ell(n)]
 \end{aligned} \tag{II-51}$$

Où $j_\ell(k_n R_\alpha)$ est remplacé par $i_\ell(n)$.

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

II.5. La solution de l'équation de Poisson

Le potentiel coulombien $V_C(r)$. est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. Ce potentiel est déterminé par l'équation de poisson à partir de la densité de charge comme suit :

$$\Delta^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \tag{II-52}$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de la Pseudo-charge proposée par Hamann à Hamann [15] et Weinert [16] est basée sur deux observations.

1/- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.

2/- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \tag{II-53}$$

Avec G : est le vecteur du réseau réciproque.

et les ondes planes e^{iGr} sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} R^{l+3} j_l(G.R) & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{R,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-54})$$

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_\alpha} \sum_l i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II-55})$$

où r est la coordonnée radiale, r_α , la position de la sphère α et R_α , son rayon.

$$V_c(G) = 4\pi \frac{\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II-56})$$

Le potentiel interstitiel V_{pm} a été trouvé directement par intégration de (II-55)

$$V_{pw}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_{\nu} V_{\nu}^{pw}(\hat{r}) K_{\nu}(r) \quad (\text{II-57})$$

soit

$$K_{\nu}(r) = \sum_m C_{\nu m} Y_{lm}(r) \quad (\text{II-58})$$

Donc

$$V_{\nu}^{pw}(r) = \sum_m C_{\nu, m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{II-59})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green

$$V_{\nu}(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_{\nu}(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') \right] \quad (\text{II-60})$$

où les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge, R dénote le rayon de la sphère, $\rho_v(r)$ est la partie radiale de l'expansion des harmoniques du réseau de la densité de charge. Pour $\ell=0$, la charge du noyau est incluse dans ρ_0 . Ceci, entraînera un ajout de la contribution du noyau au potentiel du Coulomb.

II.6. Le potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (II-4). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [17, 18].

Mattheiss [19] a utilisé la formule de Wigner [20] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{XC} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963 \rho^{1/3}}{(1 + 12.57 \rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{II-61})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de p et un potentiel à symétrie sphérique.

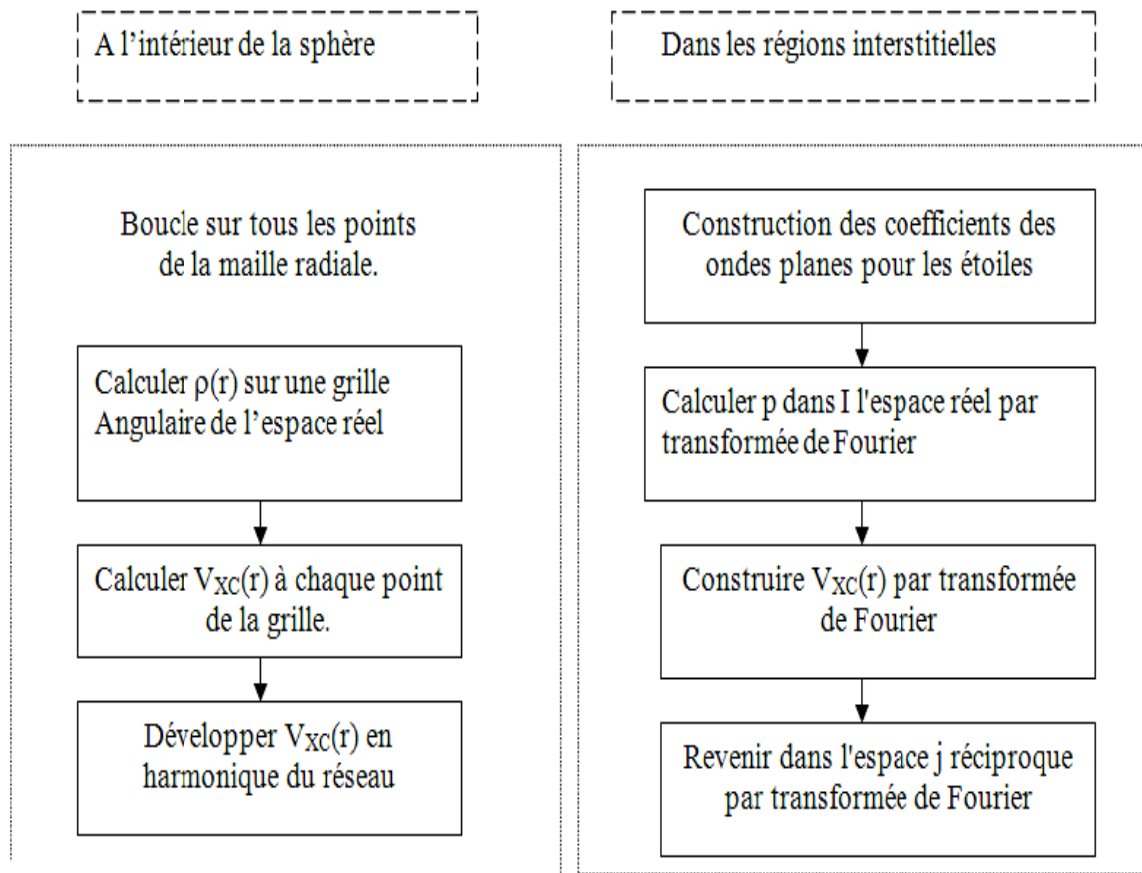


Figure II-2 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation. [19]

II.7. LA STRUCTURE DU PROGRAMME :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [21] qui est une implémentation de cette méthode. Ce code est réalisé par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction des professeurs ; P. Blaha, K. Schawrz, et P. Sorantin.

II.7.1. LA METHODE DE LA SOLUTION :

Les orbitales de *Kohn* et *Sham* sont développées dans une base d'onde plane linéairement augmentés qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées (i.e. *inclus même la base de la matrice de chevauchement*) à partir d'un

potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqué au rayon muffin-tin (*le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire*). La diagonalisation produit les premières valeurs propres et les vecteurs propres en chaque point-k de la zone de *Brillouin*. Les densités du spin sont construites par la suite. A partir desquelles des nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multipoles, *Fourier*, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de *Poisson*. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition de convergence. La correction relativiste peut être incluse pour les états du cœur, et approximativement pour les états de valence (*correction scalaire relativiste*).

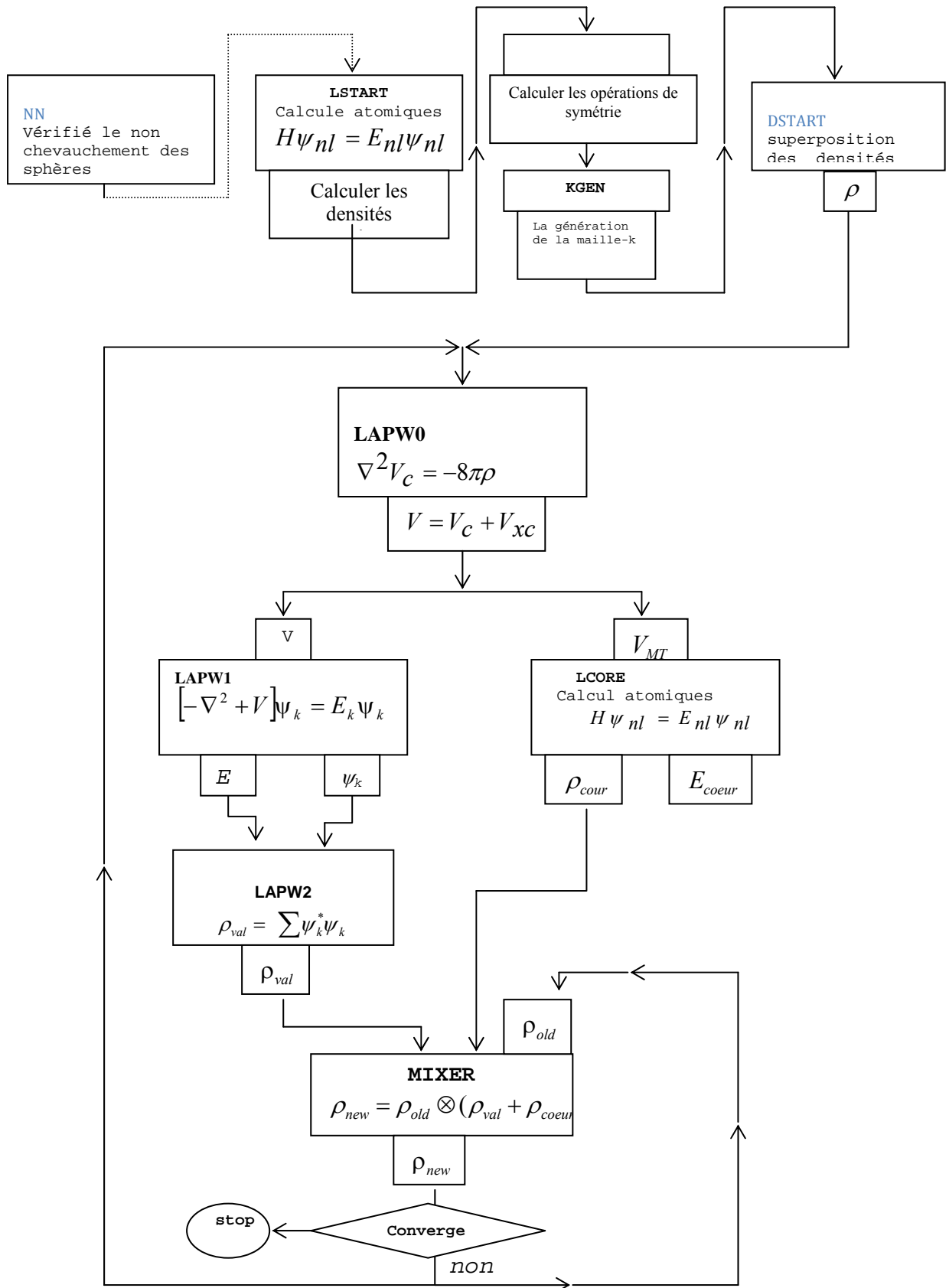


Figure II-3 : Organigramme du code Wien2k [21]

II.8. Le code WIEN2k

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est représentée par le programme WIEN, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [22]. Il a été appliqué, avec succès, à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [23,24], les systèmes supraconducteurs à haute température [25], les minéraux [26], les surfaces des métaux de transition [27], les oxydes non ferromagnétiques [28] et même les molécules [29]. WIEN2k [30] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré.

Dans la figure (II-5). L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui gènèrent :

- **NN** Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.
- **DSTART** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et, répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :
- **LAPW0** Génère le potentiel pour la densité.
- **LAPW1** Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** Calcul les états du coeur et les densités.
- **MIXER** Mélange les densités d'entrée et de sortie.

Références

- [1] O. K. Andersen, Solid State Commun. 13 (1973) 133; Phys.Rev B**12** (1975) 3060.
- [2] J. C. Slater ,(1937). Phys. Rev **51**, 846.
- [3] J. C. Slater. (1964). Avances in quantum Chemistry 1, 35
- [4] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [5] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [6] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [7] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [8] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [9] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [10] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [11] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B**18**, 2701 (1978).
- [12] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).
- [13] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C **13**, 2675 (1980).
- [14] T.L. Louks « The Augmented-Plane-Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [15] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [16] Weinert, M. (1981) J. Math, Phys. **22**, 2433
- [17] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [18] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [19] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [20] E. Wigner, Phys. Rev. 46,1002 (1934).
- [21] P.Blaha , K.schwarzP, J. Luitz, WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties,Vienna University of Technology, Austria, 1999.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997. Improved and updated Unix version of the original. 2813, P. I.Sorantin and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59**, 399, 1990].

- [22] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* **52**, 153, 1989.
- [24] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3545, 1995.
- [25] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42**, 2051, 1990.
- [26] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *A. Mineralogist* **81**, 545, 1996.
- [27] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1387, 1995.
- [28] X.-G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1038, 1998.
- [29] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl,
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001). *Comp. Phys. Commun.* **94**, 31, 1996.

*Chapitre III :
Application aux
composés double-
pérovskite lacunaire
ordonné
 A_2WCl_6 ($A = Rb$ and Cs)*

Introduction

Les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés double pérovskite lacunaire ordonnée $(Rb/Cs)_2WCl_6$ sont étudiées à l'aide de calculs par la méthode FP-LAPW [01] basée sur la DFT. Le potentiel de corrélation d'échange GGA-WC [02] est utilisé dans cette méthode. En général, l'approximation GGA échoue [03, 04] à reproduire correctement la structure énergétique, magnétique et électronique dans les états fondamentaux. C'est pourquoi la correction de Hubbard est ajoutée pour améliorer ces propriétés. Cette approche est généralement recommandée pour les systèmes fortement corrélés, tels que les systèmes avec des états d ou f partiellement remplis [05], ce qui est le cas de W. Le couplage spin-orbite est également utilisé pour améliorer les résultats. Ces calculs sont implémentés dans le code WIEN2k [06], qui est considéré comme l'un des plus fiables et efficaces pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions : la région muffin-tin et la région interstitielle. La valeur maximale du moment angulaire dans la région sphérique a été étendue à $l_{\max}=10$. Les rayons de la plus petite région muffin-tin, R_{MT} , sont respectivement de 2.5, 2.5, 2.2 et 1.9 u. a. pour Rb, Cs, W et Cl. Ce choix permet d'éviter les fuites de charge depuis le noyau, assurant ainsi la convergence de l'énergie totale. Un seuil de coupe des ondes planes $K_{\max} \times R_{MT}=8.0$ est utilisé pour les fonctions d'onde dans la région interstitielle (K_{\max} représentant le plus grand vecteur de réseau réciproque utilisé dans l'expansion en ondes planes). De plus, en utilisant le code GAP2 [07] pour l'orbital d de W, la valeur de Hubbard U a été calculée dont la valeur est 3,9 eV. La méthode modifiée du tétraèdre a été utilisée avec 3000 points k pour l'intégration dans l'espace k sur la zone de Brillouin complète (ZB) afin d'obtenir la cohérence de l'auto-consistance. Les critères de convergence, tels que le changement d'énergie totale, de densité de charge et de force, sont pris respectivement comme 10^{-5} Ry, 10^{-4} u. f. et 10^{-2} eVÅ.

III.1. Propriétés structurelles et température de Curie

A₂WCl₆ (A = Rb, Cs) appartient à la classe des doubles pérovskites lacunaire ordonné, dont la formule générale est A₂BX₆. Ces matériaux sont obtenus en doublant la cellule unitaire ABX₃ le long des trois axes cristallographiques et en éliminant la moitié des cations B du centre des grappes [BX₆][08]. Les cations du site B doivent être tétravalents pour garantir la neutralité de charge. Ces pérovskites peuvent également être obtenues en considérant la vacance à la place des cations B' dans les pérovskites doubles A₂BB'X₆ qui sépare les groupes d'octaèdres [BX₆] les uns des autres [09].

À température ambiante, les doubles pérovskites lacunaire ordonné A₂WCl₆ (A = Rb, Cs) cristallisent dans la structure cristalline cubique à faces centrées avec le groupe spatial Fm3m (N°225). Les atomes Cs/Rb occupent les positions de Wyckoff 8c avec les coordonnées (0,25, 0,25, 0,25), tandis que les atomes W se trouvent aux positions de Wyckoff 4a avec les coordonnées (0, 0, 0), et les atomes Cl se trouvent aux positions de Wyckoff 24e avec les coordonnées (x, 0, 0), où x est approximativement 0,22. Dans cette structure, chaque atome Cs/Rb est entouré de 12 atomes Cl et se trouve entre les octaèdres (WCl₆), tandis que les atomes W sont situés aux coins et aux positions face centrée des octaèdres (WCl₆). La figure III-1 illustre les structures cristallines des composés A₂WCl₆ (A = Rb, Cs).

Pour évaluer les propriétés structurelles importantes et avant de calculer les propriétés des doubles pérovskites (Rb/Cs)₂WCl₆ une optimisation structurelle a été réalisée pour déterminer la structure la plus stable sur le plan énergétique parmi trois phases magnétiques différentes : non magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique. L'optimisation structurelle a été réalisée en calculant la variation de l'énergie totale en fonction du volume cellulaire unitaire et en ajustant les courbes obtenues à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [10].

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

où E_0 , V_0 , B et B' sont l'énergie totale d'équilibre, le volume d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée partielle par rapport à la pression. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (III-2), qui montre que la phase ferromagnétique est la plus stable pour les deux composés.

Le tableau III-1 résume les paramètres structuraux d'équilibre, y compris les constantes de réseau (a), en accord raisonnable avec les constantes expérimentales, les volumes d'équilibre (V), le module de masse (B) et ses dérivés de pression (B'). Les positions atomiques optimisés (x , y , z) dans la phase étudiée pour les deux composés sont indiquées dans le tableau III-2.

Tableau III-1. Paramètres structuraux à l'équilibre ($a(\text{\AA})$, volume $V(\text{\AA}^3)$), module de masse $B(\text{GPa})$ et sa dérivée de pression (B'). Les valeurs expérimentales sont également indiquées à titre de référence.

	$a(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	$B(\text{GPa})$	B'
	9.978	993.415	11.649	7.958
Rb₂WCl₆	9.957 ^a	987.2 ^a		
	10.024 ^c	1007.193 ^c		
	10.249	1076.575	10.090	7.502
Cs₂WCl₆	10.245 ^b	1075.3 ^b		
	10.326 ^c	1101.167 ^c		

^aRef.[11]

^bRef. [12]

^cRef. [13]

Chapitre III : Application aux composés double-pérovskite lacunaire ordonné
 A_2WCl_6 ($A=Rb$ et Cs)

Tableau III-2. Positions atomiques optimisés pour Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6

Atom	Site	X	y	z
Rb/Cs	8c	0.25	0.25	0.25
W	4a	0	0	0
Cl (Rb_2WCl_6)	24e	0.237, 0.237 ^a , 0.237 ^c	0	0
Cl (Cs_2WCl_6)		0.232, 0.231 ^b , 0.230 ^c	0	0

^aRef.[11]

^bRef. [12]

^cRef. [13]

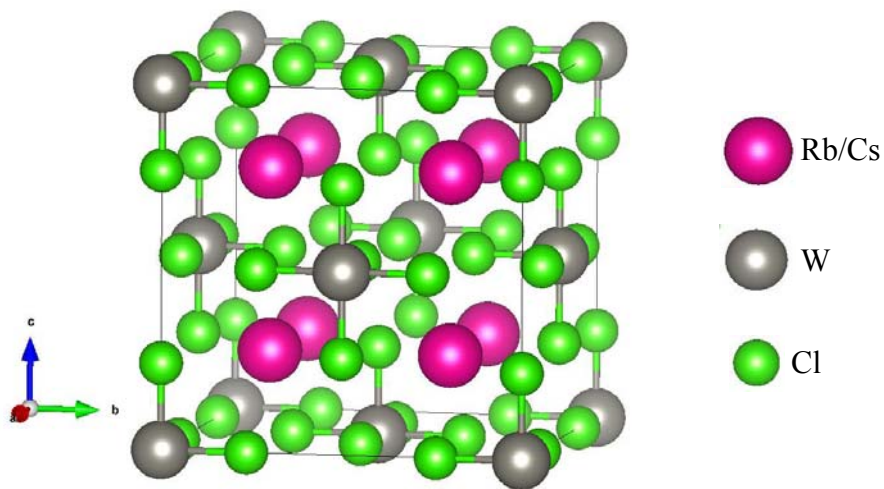


Figure III-1. Structure cristalline des doubles pérovskites lacunes ordonnées cubiques A_2WCl_6 ($A=Cs$ et Rb).

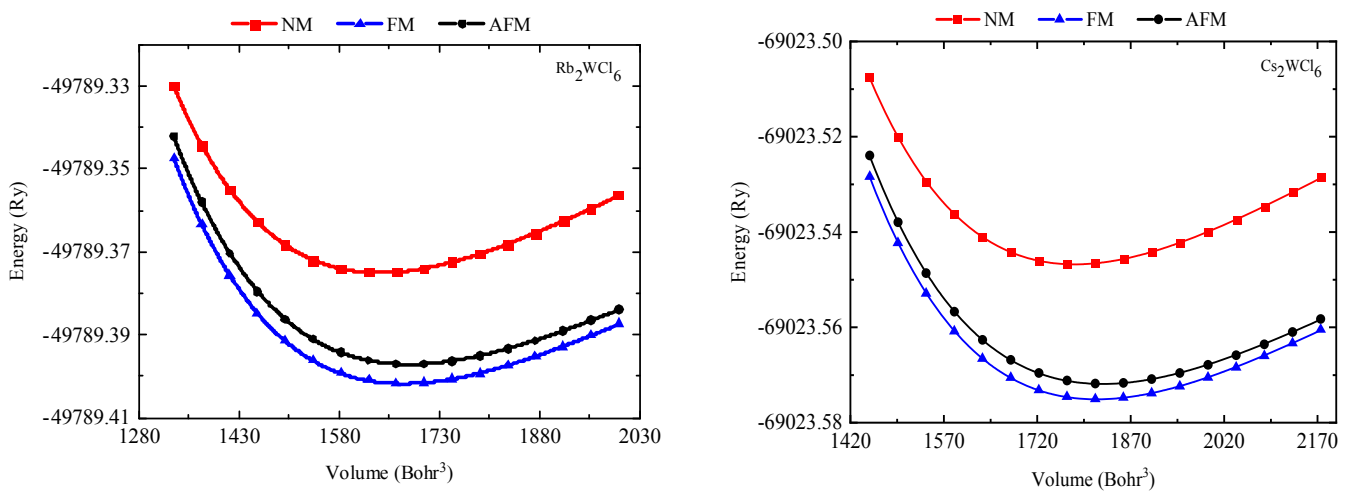


Figure III-2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique pour les composés $(Rb/Cs)_2WCl_6$.

Après avoir examiné la stabilité structurelle, il est essentiel de prendre en compte la température de Curie (T_c) pour les composés étudiés. Dans ce contexte, le modèle de Heisenberg utilise l'équation $T_c = 2\Delta E/3K_B$ [14], où K_B représente la constante de Boltzmann et $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ indique la différence d'énergie minimale dans les composés. Les valeurs T_c obtenues pour Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6 sont respectivement de 490K et 341K, ce qui suggère la présence de ferromagnétisme à des températures plus élevées pour les composés examinés.

III .2. Propriétés élastiques et stabilité mécanique

Dans cette section, les constantes élastiques (C_{ij}), le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (Y), le coefficient de Poisson (σ), et le facteur d'anisotropie (A) des composés $(Rb/Cs)_2WCl_6$ ont été calculés. Pour un cristal cubique, la stabilité mécanique standard est la suivante [15] :

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

Les paramètres élastiques calculés sont présentés dans le tableau III-3 ; ils satisfont aux critères nécessaires et suffisants de stabilité mécanique. Le module de masse compressibilité et le module de cisaillement G ont été calculés selon les approximations de Voigt [16], Reuss [17] et Hill [18].

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (III-3)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (III-4)$$

$$B_R = \frac{1}{2(S_{11} + S_{12})} \quad (III-5)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (III-6)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (III-7)$$

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (III-8)$$

Chapitre III : Application aux composés double-pérovskite lacunaire ordonné
 A_2WCl_6 ($A=Rb$ et Cs)

Tableau. III-3. Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa), modules de compressibilité (B , en GPa), modules de cisaillement (G , en GPa), rapport de Pugh (B/G), anisotropie élastique (A), module d'Young (Y , en GPa) et coefficient de Poisson (σ) du Rb_2WCl_6 et du Cs_2WCl_6 .

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	B/G	A	Y	σ
Rb_2WCl_6	16.068	8.784	6.041	11.212	5.081	2.207	1.659	12.899	0.308
Cs_2WCl_6	17.002	7.470	6.870	10.658	6.028	1.768	1.441	15.002	0.265

Le module d'Young ($Y = 9BG/(3B + G)$), le coefficient de Poisson ($\sigma = (3B - 2G)/2(3B + G)$) et le facteur d'anisotropie ($A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$) sont listés dans le tableau III-3.

La valeur de B des composés en question est proche de celle obtenue par l'équation d'état de Birch-Murnaghan, et est faible ce qui suggère que ces composés peuvent être classés comme matériaux mous. Le module de Young (Y), qui mesure la rigidité du matériau, est d'environ 12 et 15 GPa pour le Rb_2WCl_6 et le Cs_2WCl_6 respectivement, ce qui indique une faible rigidité des matériaux. La ductilité de ces pérovskites est étudiée en fonction du coefficient de Pugh [19] (B/G) et σ . Un rapport B/G supérieur (inférieur) à 1,75 indique que le matériau est ductile (fragile). Pour σ , une valeur limite de 0,26 est considérée. Le rapport de Poisson (σ), qui reflète la nature des forces interatomiques dans les solides [20], est de 0,308 et 0,265 pour le Rb_2WCl_6 et le Cs_2WCl_6 respectivement, ce qui est compris entre 0,5 et 0,25, révélant la présence de forces centrales dans les composés. Dans les présents calculs, A est égal à 1,659 et 1,441 pour Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6 respectivement, montrant une nature anisotrope des deux doubles pérovskites considérées.

III.3. Stabilité de la phase

Dans des conditions de croissance à l'équilibre thermodynamique, la formation d'un composé stœchiométrique stable de type Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6 nécessite que les potentiels chimiques des éléments constitutifs satisfassent à la condition d'équilibre thermodynamique suivante :

$$2\Delta\mu_{Rb} + \Delta\mu_W + 6\Delta\mu_{Cl} = \Delta H_f(Rb_2WCl_6) = -11.17 \text{ eV} \quad (\text{III-9})$$

et pour les Cs₂WCl₆;

$$2\Delta\mu_{Cs} + \Delta\mu_W + 6\Delta\mu_{Cl} = \Delta H_f(Cs_2WCl_6) = -11.68 \text{ eV} \quad (\text{III-10})$$

où μ_{Rb} , μ_{Cs} , μ_W , μ_{Cl} sont les potentiels chimiques de Rb, Cs, W, and Cl, respectivement, par rapport à leurs phases élémentaires. $\Delta H_f(Rb_2WCl_6)$ et $\Delta H_f(Cs_2WCl_6)$ sont les énergies de formation calculées de Rb₂WCl₆ et Cs₂WCl₆ respectivement.

Pour éviter la formation de phases concurrentielles probables, les contraintes définies par les équations (III-11) à (III-15) doivent également être satisfaites :

$$\text{RbCl :} \quad \Delta\mu_{Rb} + \Delta\mu_{Cl} < \Delta H_f(RbCl) = -3.92 \text{ eV} \quad (\text{III-11})$$

$$\text{WCl}_4: \quad \Delta\mu_W + 4\Delta\mu_{Cl} < \Delta H_f(WCl_4) = -4.55 \text{ eV} \quad (\text{III-12})$$

$$\text{CsCl :} \quad \Delta\mu_{Cs} + \Delta\mu_{Cl} < \Delta H_f(CsCl) = -3.98 \text{ eV} \quad (\text{III-13})$$

$$\text{WCl}_4: \quad \Delta\mu_W + 4\Delta\mu_{Cl} < \Delta H_f(WCl_4) = -4.55 \text{ eV} \quad (\text{III-14})$$

$$\text{CsWCl}_6: \quad \Delta\mu_{Cs} + \Delta\mu_W + 6\Delta\mu_{Cl} < \Delta H_f(CsWCl_6) = -9.45 \text{ eV} \quad (\text{III-15})$$

En outre, pour exclure la coexistence de phases élémentaires, les limites supérieures et inférieures des potentiels chimiques pour chaque espèce atomique doivent satisfaire aux conditions suivantes pour Rb₂WCl₆:

$$-5.58 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{Rb} \leq 0 \text{ eV} \quad (\text{III-16})$$

$$-11.17 \text{ eV} \leq \Delta\mu_W \leq 0 \text{ eV} \quad (\text{III-17})$$

$$-1.86 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{Cl} \leq 0 \text{ eV} \quad (\text{III-18})$$

et pour Cs₂WCl₆:

$$-5.84 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{Cs} \leq 0 \text{ eV} \quad (\text{III-19})$$

$$-11.68 \text{ eV} \leq \Delta\mu_W \leq 0 \text{ eV} \quad (\text{III-20})$$

$$-1.95 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{Cl} \leq 0 \text{ eV} \quad (\text{III-21})$$

Nous choisissons les potentiels chimiques de (Rb/Cs) et W comme variables. Par conséquent, $\Delta\mu_{Cl}$ peut être déduit selon les équations (9) et (10) pour chaque composé respectivement.

Les valeurs de la gamme de $\Delta\mu_{Rb}$, $\Delta\mu_{Cs}$, $\Delta\mu_W$ et $\Delta\mu_{Cl}$ sont estimées à l'aide des équations (III-9) et (III-10) ainsi que des équations (III-16) à (III-18) pour Rb_2WCl_6 et des équations (III-19) et (III-21) pour Cs_2WCl_6 . Dans ces contraintes, l'obtention de matériaux $(Rb/Cs)_2WCl_6$ thermodynamiquement stables sans formation de composés secondaires indésirables n'est possible que dans une certaine région de potentiel chimique dans l'espace chimique tridimensionnel défini par les potentiels chimiques des éléments ($\Delta\mu_{Rb}$, $\Delta\mu_{Cs}$, $\Delta\mu_W$ et $\Delta\mu_{Cl}$). Cette région est déterminée par les contraintes énoncées précédemment, et les paysages de potentiels chimiques peuvent être représentés par des triangles de stabilité. Les régions de formation (zone ombrée) de $(Rb/Cs)_2WCl_6$ tracées en fonction de $\Delta\mu_{Rb}/\Delta\mu_{Cs}$ et $\Delta\mu_W$ sont présentées dans les figures III-3a et III-3b.

$(Rb/Cs)_2WCl_6$ peut être synthétisé facilement grâce à son potentiel chimique stable et étendu. D'après ces chiffres, le Rb_2WCl_6 présente une région stable entourée de $RbCl$ et de WCl_4 , tandis que la région de potentiel chimique du Cs_2WCl_6 est entourée de $CsCl$, de WCl_4 et de $CsWCl_6$.

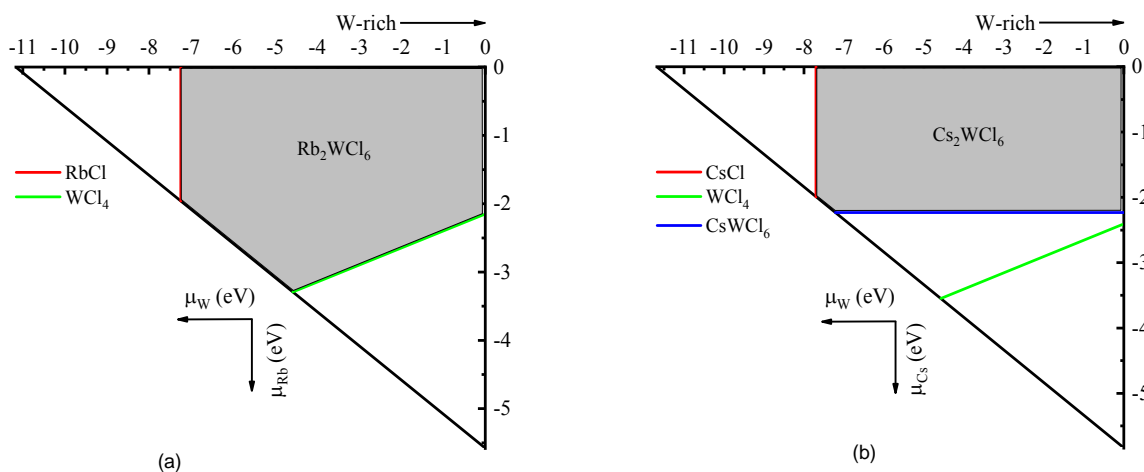


Figure III-3. Diagrammes de phase calculés et régions de potentiel chimique pour Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6

III.4. Stabilité dynamique

Bien que la stabilité thermodynamique de A_2WCl_6 ($A=Rb, Cs$) ait été étudiée dans des conditions d'équilibre thermique critique, sa stabilité dynamique a été évaluée à l'aide de spectres de phonons. Les atomes des cristaux sont soumis à des vibrations thermiques autour de leurs positions d'équilibre, ce qui génère des quasis particules appelées phonons. Si ces vibrations ont lieu le long de l'axe de liaison des atomes, la polarisation est dite longitudinale (L), tandis qu'une vibration perpendiculaire à l'axe de liaison provoque une polarisation transversale (T). Le nombre de branches de la courbe de dispersion des phonons dépend du réseau cristallin. Pour une maille contenant N atomes, on observe $3N$ modes de vibration, dont 3 sont acoustiques et $3(N-1)$ sont optiques.

Dans le cas du Rb_2WCl_6 et du Cs_2WCl_6 dans la structure cubique, qui contient 9 atomes par cellule, 27 modes de vibration sont ainsi observés : Trois branches acoustiques, comprenant une branche acoustique longitudinale (LA) en rouge et deux branches acoustiques transversales (TA) en bleu, sont observées dans la gamme de fréquences la plus basse. Les 24 autres branches optiques en noir sont observées dans la gamme de fréquences la plus élevée. La courbe de dispersion des phonons du Rb_2WCl_6 et du Cs_2WCl_6 calculée par la méthode DFPT incorporée dans le code quantique ESPRESSO [21] est présentée à la figure III-4. Elle montre que seules des fréquences de phonons positives sont observées dans la première zone de Brillouin, ce qui indique la stabilité dynamique de ces pérovskites.

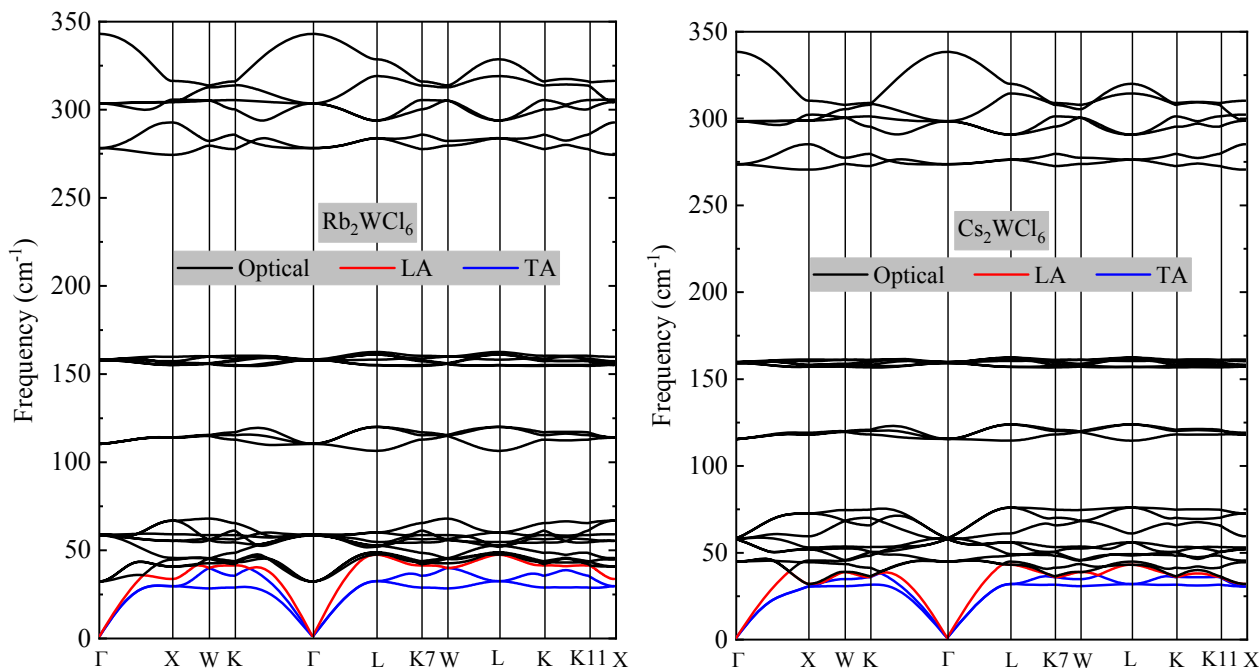


Figure III-4. Diagrammes de dispersion des phonons le long des directions à haute symétrie dans la zone de Brillouin de Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6 .

III.5. Propriétés électroniques

III.5.1. Structure de bande et densité d'états

Les structures de bandes polarisées en spin de nos composés, évaluées aux paramètres de réseau d'équilibre, sont représentées dans les figures III-5 – III-7. En utilisant l'approche GGA-WC, la structure de bandes révèle un comportement demi-métallique pour les deux composés, avec des gaps de bandes de 3,05 et 3,13 eV pour Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6 respectivement dans la direction spin-dn. Ce caractère est dû à l'hybridation entre les états W-d et Cl-p dans les états spin-up, tandis que dans les états spin-down, ces orbitales sont vides. Afin d'explorer le processus de ferromagnétisme quantique impliquant l'échange, le transfert et le partage d'électrons, les densités d'états totales et partielles des composés Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6 ont été calculées en utilisant les approximations GGA-WC, comme montré dans la figure III-8. Pour les deux polarités de spin, la bande de valence dans la plage d'énergie de -8 à 0 eV est caractérisée par une forte hybridation des états 5d de W et des états 3p de Cl, avec une faible contribution des états Cs/Rb-p. Dans le canal spin-up, le niveau de Fermi est principalement couvert par les états d-W, ce qui induit un

comportement métallique. En dessous du niveau de Fermi (de 0,024 à 4 eV), dans le canal spin-down, l'état d-W se déplace profondément dans la bande de conduction, laissant ainsi un gap d'énergie fini entre la bande de valence et la conduction. Tandis que dans le canal spin-up, une prédominance des états W-d est également observée dans la plage d'énergie de 2,4 à 3,5 eV. La région au-delà de 4 eV est dominée par les états (Cs/Rb)-d, tant pour le canal spin-up que spin-down. Ces résultats montrent que Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6 sont demi-métalliques, ce qui est, pour Rb_2WCl_6 , en accord avec d'autres résultats [22].

L'approximation GGA-WC sous-estime les résultats, ce qui rend le modèle de Hubbard (GGA+U) préférable pour représenter les propriétés électroniques de ces systèmes. Les propriétés électroniques des composés Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6 ont ensuite été calculées avec GGA-WC+U. Les structures de bandes correspondantes sont montrées dans la figure III-6, où la nature demi-métallique est maintenue pour les deux composés. Les densités d'états calculées, illustrées dans la figure III-9, révèlent l'impact significatif du potentiel de Hubbard (U) sur la position des états électroniques. En particulier, les états d-W se déplacent vers des niveaux d'énergie plus élevés, induisant un gap de bandes plus large dans le canal spin-dn. Ainsi, le gap de bandes passe de 3,05 eV (WC) à 3,70 eV (WC+U) pour Rb_2WCl_6 et de 3,13 eV (WC) à 3,75 eV (WC+U) pour Cs_2WCl_6 .

Lorsque l'effet de couplage spin-orbite (SOC) est pris en compte avec GGA-WC+U, les deux composés présentent un caractère semi-conducteur, comme on peut le voir dans la figure III-7. En examinant les figures III-5 et III-6 (structures de bandes sans SOC), on peut observer trois bandes au niveau de Fermi pour le spin-up et trois bandes au-dessus du niveau de Fermi pour le spin-down. En incluant le SOC (figure III-7), les trois bandes spin-up se divisent, deux bandes étant déplacées en dessous du niveau de Fermi, tandis que l'autre est déplacée au-dessus du niveau de Fermi sous l'effet de la correction SOC. Pour le spin-down, la même chose se produit. Cet effet révèle la nature semi-conductrice des deux matériaux. Ce qui peut être observé dans la densité d'états projetée, comme montré dans la figure III-10. Les gaps d'énergie calculés sont égaux à 0,75 eV et 0,92 eV pour Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6 respectivement (voir tableau III-4).

Chapitre III : Application aux composés double-pérovskite lacunaire ordonné A_2WCl_6 ($A=Rb$ et Cs)

Tableau. III-4. Bande interdite électronique fondamentale (eV) des composés A_2WCl_6 ($A=Rb,Cs$)

	Spin channel	WC	WC+U	WC+U+SOC
Rb₂WCl₆	Up	0	0	0.75
	Down	3.05	3.70	
Cs₂WCl₆	Up	0	0	0.92
	Down	3.13	3.75	

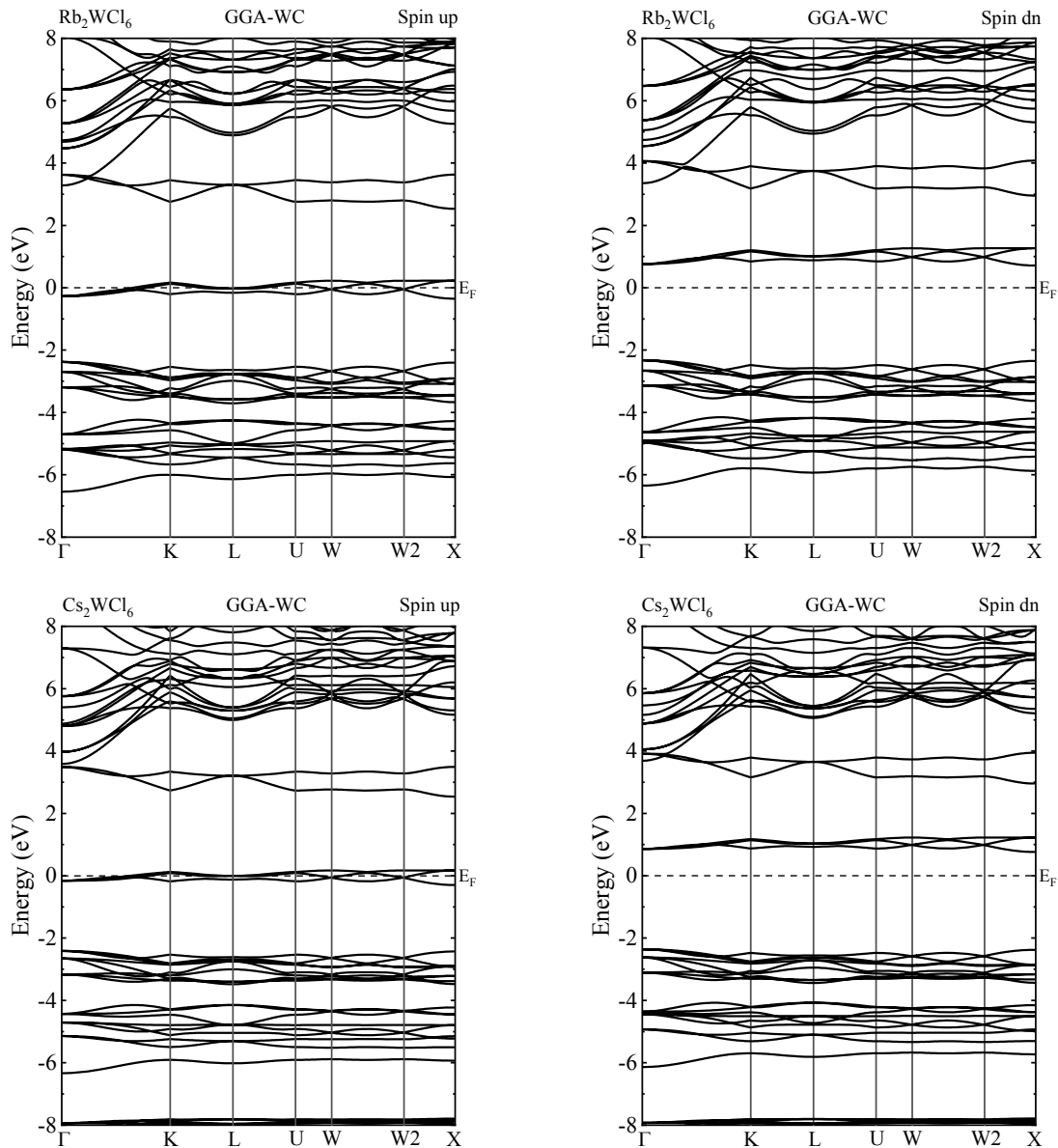


Figure III-5. Structures de bandes des composés Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6 à l'aide de GGA-WC pour les états de spin up et spin down.

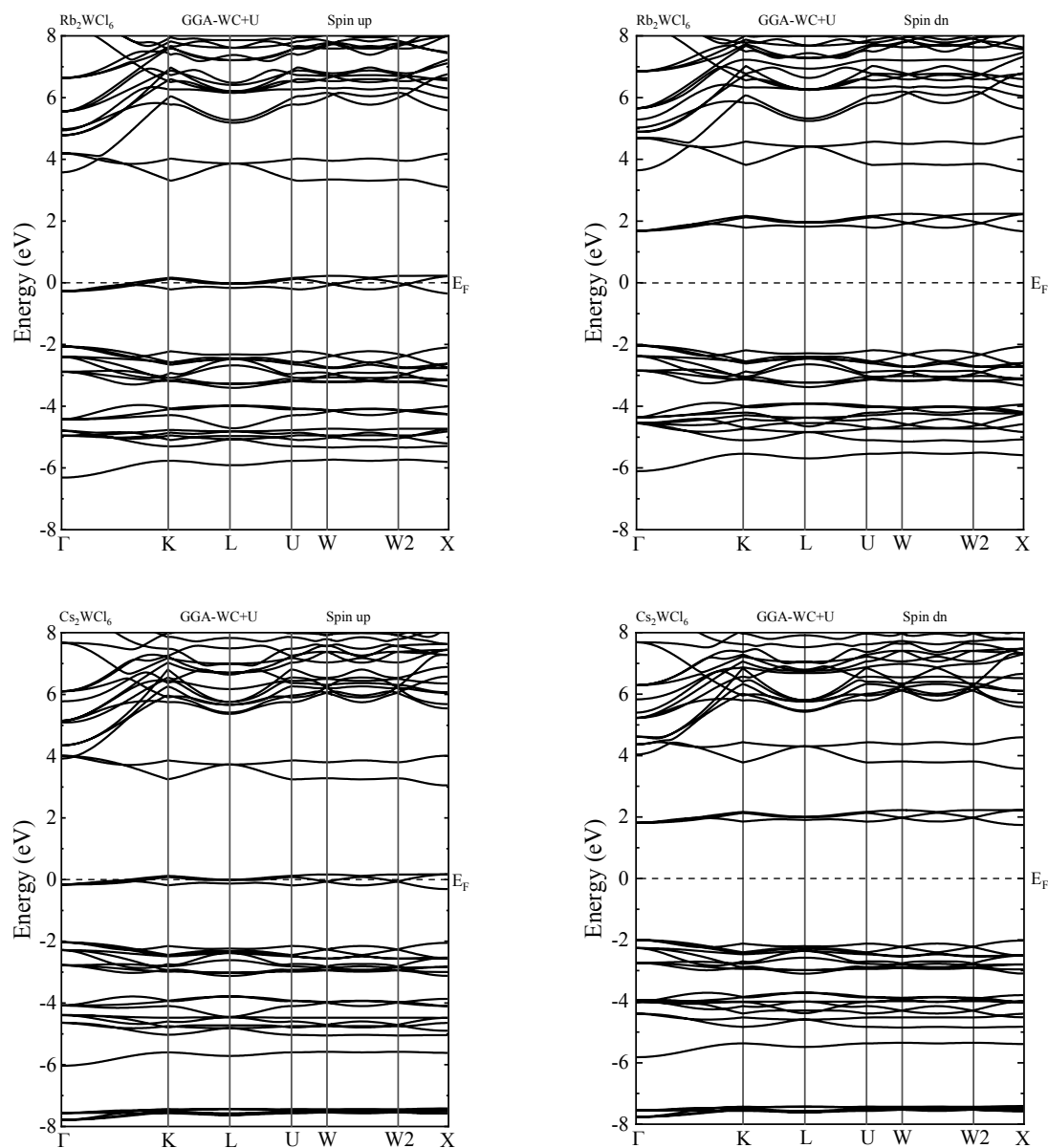


Figure III-6. Structures de bandes des composés Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6 en utilisant WC+U.

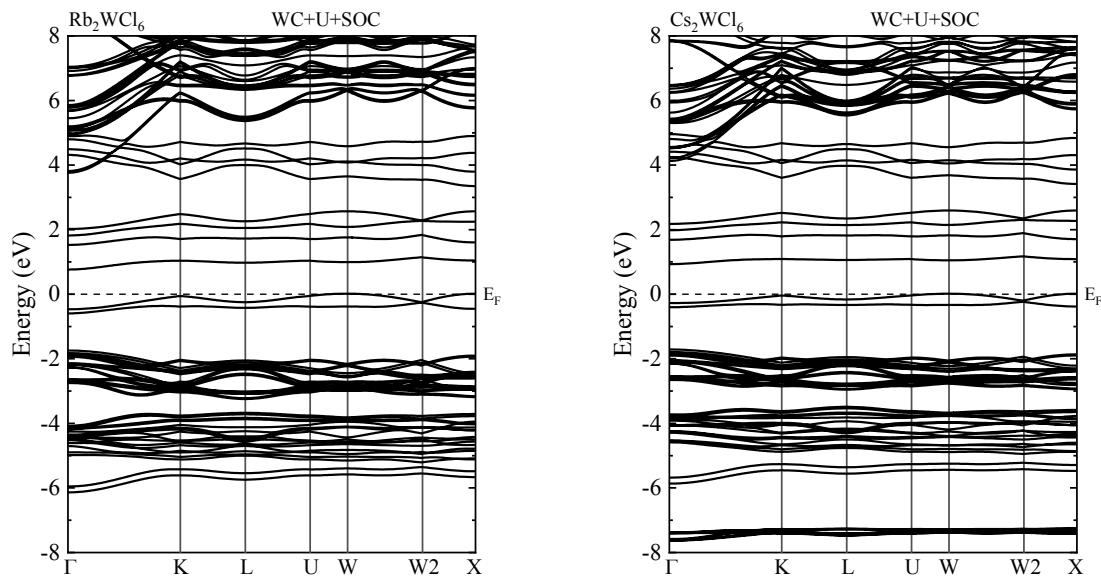


Figure III-7. Structures de bandes des composés Rb_2WCl_6 et Cs_2WCl_6 en utilisant WC+U+SOC.

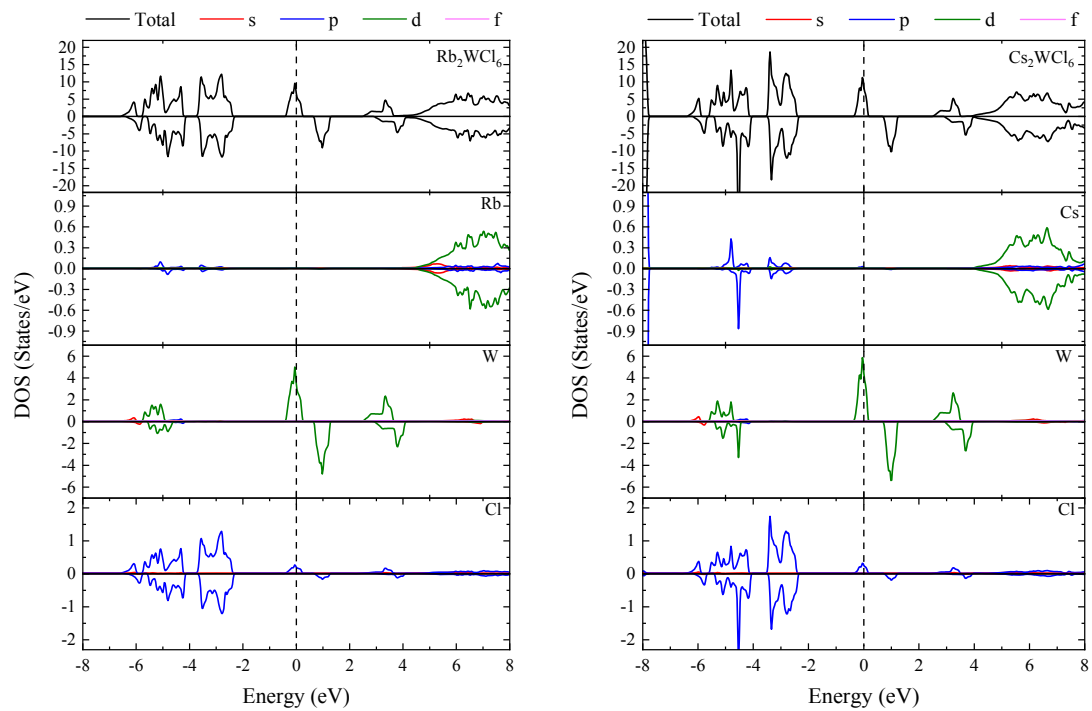


Figure III-8 : Spectres des densités d'états totales et partielles des composés $(Rb/Cs)_2WCl_6$ à l'aide de GGA-WC pour les états de spin-up et de spin-down.

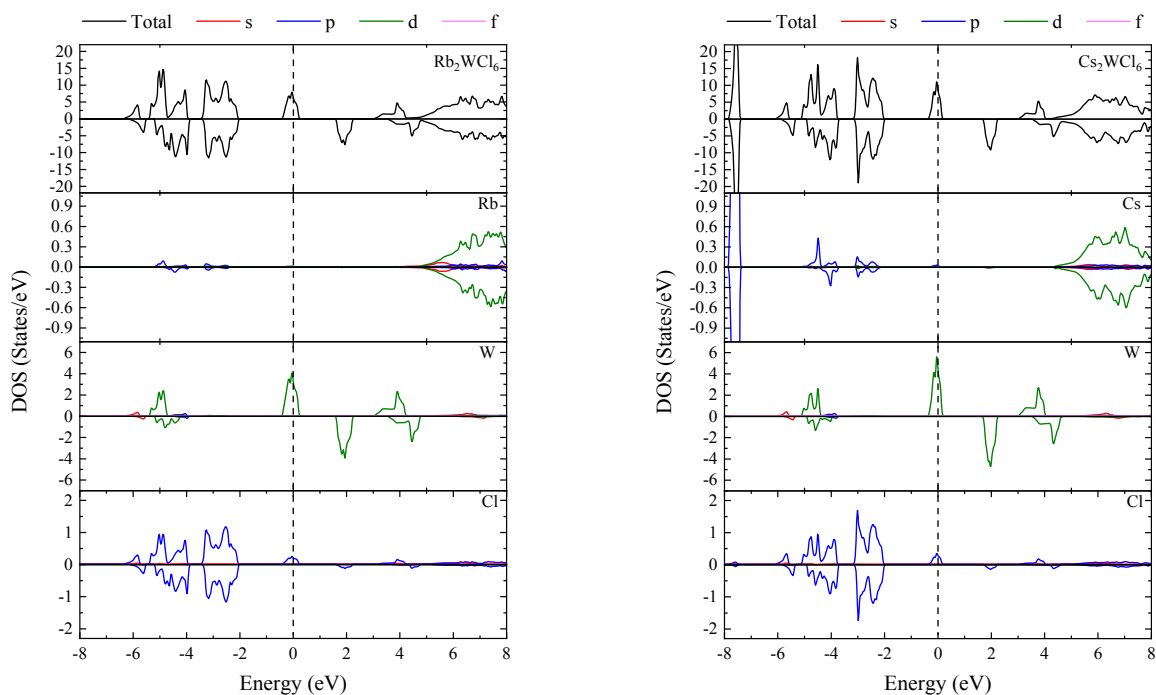


Figure III-9. Spectres des densités d'états totales et partielles des composés de $(Rb/Cs)_2WCl_6$ utilisant GGA-WC+U pour les états de spin-up et de spin-down.

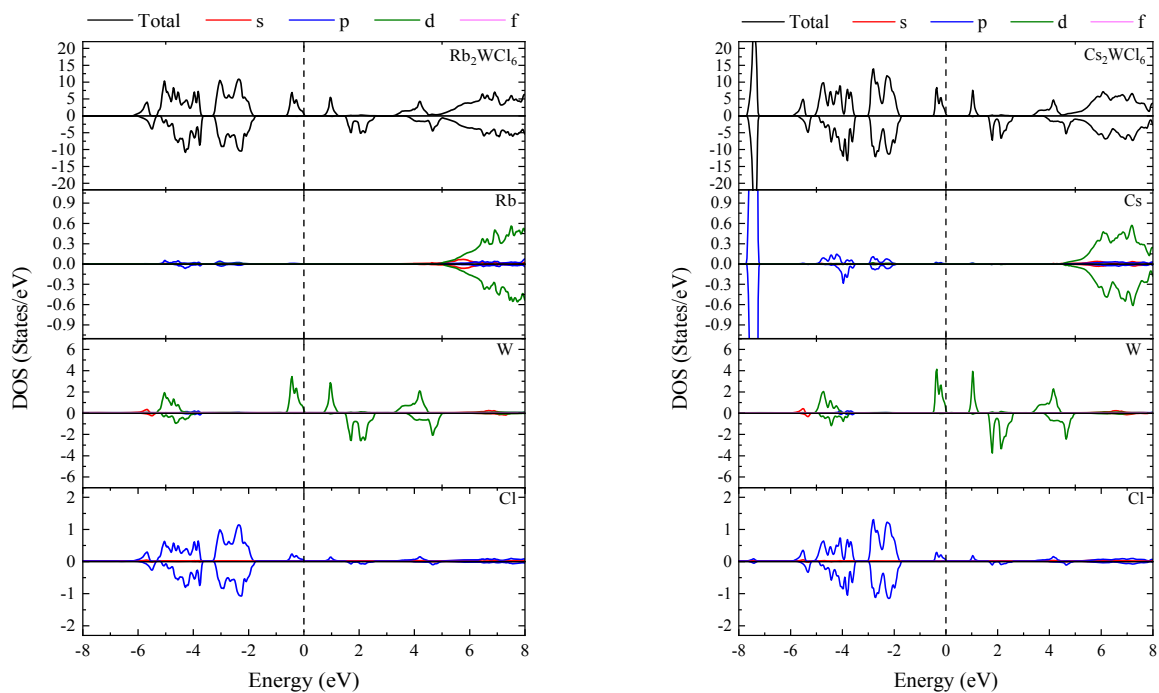


Figure III-10. Spectres des densités d'états totales et partielles des composés de $(Rb/Cs)_2WCl_6$ utilisant GGA-WC+U+SOC pour les états de spin-up et de spin-down.

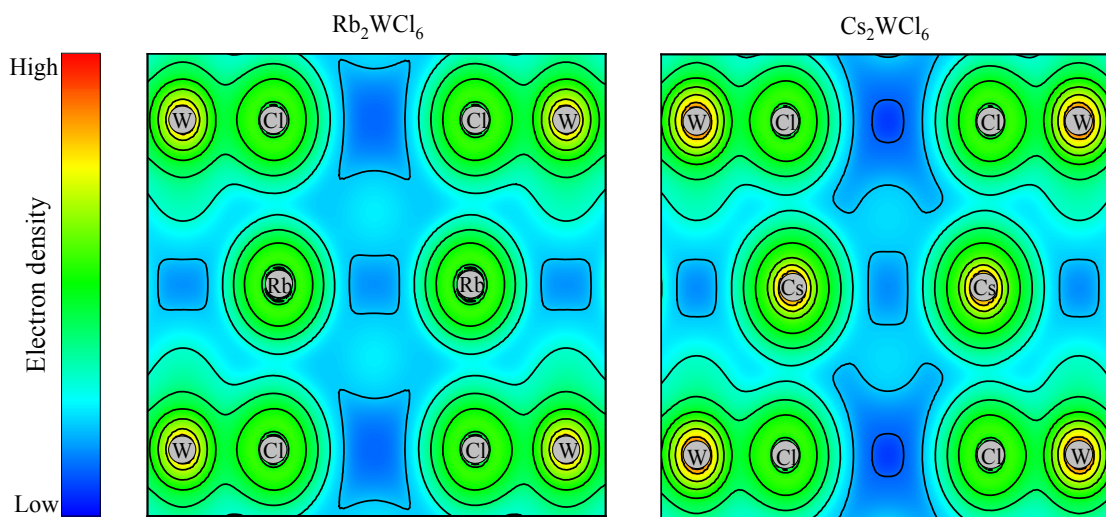


Figure III-11. Densité de charge électronique pour les composés A_2WCl_6 ($A= Rb$ et Cs) dans le plan (1 1 0).

III.5.2. Densité de charge des électrons

Les propriétés électroniques des composés A_2WCl_6 ont été étudiées à l'aide d'une approche de premier principe pour examiner le transfert de charge, la distribution de charge et la liaison chimique entre les atomes constituants. Les densités de charge des électrons ont été calculées pour les composés A_2WCl_6 dans le plan (110), comme montré dans la figure III-11. Les contours de densité montrent que la liaison entre Cs/Rb et Cl est principalement ionique, puisqu'aucun électron partagé n'existe entre les deux atomes, ce qui donne une forme sphérique aux contours de densité de charge des composés. D'autre part, la distribution de charge indique que la liaison entre les atomes de W et de Cl est covalente. Enfin, la forte hybridation entre l'état d des cations et l'état p des anions favorise la covalence dans ces composés.

III.6. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des composés A_2WCl_6 ($A = Rb$ et Cs) de double pérovskite à vacance ont été analysées à l'aide de calculs polarisés en spin pour déterminer le moment magnétique de A_2WCl_6 et de chaque composant, comme montré dans le tableau III-5. Dans le cadre des approches GGA-WC et WC+U, le moment magnétique total dans A_2WCl_6 résulte principalement des états W-5d, puisque les moments magnétiques sur les ions Rb/Cs et les états Cl-2p sont trop petits. En conséquence, ces composés présentent un comportement ferromagnétique avec des moments magnétiques totaux entiers de $2,00 \mu_B$

Chapitre III : Application aux composés double-pérovskite lacunaire ordonné A_2WCl_6 ($A=Rb$ et Cs)

pour les deux composés étudiés. Les résultats GGA-WC+U+SO indiquent que les deux composés étudiés présentent un caractère ferromagnétique avec des moments magnétiques non entiers de $1,92 \mu_B$ pour les deux composés.

Tableau. III-5. Moments magnétiques des composés double pérovskites à vacance A_2WCl_6 ($A=Rb$ et Cs) (en magnéton μ_B de Bohr).

	Rb₂WCl₆				Cs₂WCl₆		
	WC	WC+U	WC+U+SOC	Autres travaux ^d (TB-mBJ)	WC	WC+U	WC+U+SOC
Rb/Cs	0.0026	0.00162	0.0016	0.0011	0.0033	0.00194	0.0019
W	1.2409	1.43987	1.2778	1.40	1.2428	1.36874	1.2839
Cl	0.0217	0.00378	0.0196	-0.0150	0.0217	0.00588	0.0186
Interstitiel	0.6235	0.53423	0.5228	0.51	0.6201	0.59214	0.5223
Total	2.00	2.00	1.9214	2.00	2.00	2.00	1.9216

^dRef.[22]

III.7 Contraintes hydrostatiques et déformation tétraédrique

L'influence considérable de la constante de réseau sur les propriétés électroniques et magnétiques des composés doubles pérovskites ordonnés à vacance, utilisés dans les films minces pour des applications spintroniques, est un aspect crucial nécessitant une attention particulière. Par conséquent, un contrôle précis de la croissance des matériaux en films minces est primordial pour les applications pratiques, tandis que la déformation tétraédrique, résultant des variations des constantes de réseau dans le plan et hors du plan, représente un défi majeur durant le processus de croissance [23]. Dans cette optique, une étude approfondie du comportement électronique et magnétique des matériaux étudiés, prenant en compte à la fois la déformation volumétrique et tétraédrique, s'avère essentielle pour les composés examinés. Les moments magnétiques totaux, interstitiels et atomiques, ainsi que les positions du CBM (Conduction Band Minimum) et du VBM (Valence Band Maximum) dans les canaux de spin minoritaire et spin-up par rapport au rapport c/a pour les composés étudiés ici, sont montrés dans la figure III-12.

Selon les calculs GGA-WC+U, on peut observer que le composé Rb_2WCl_6 conserve son caractère demi-métallique dans des gammes spécifiques de rapport c/a , à savoir de 0,7 à 1,5, avec un moment magnétique total de $2,0 \mu_B$. La demi-métallicité est compromise par les points d'intersection du VBM spin-dn avec le niveau d'énergie de Fermi (E_F) lorsque c/a est égal à 0,61, où le matériau se comporte comme un métal. Dans l'intervalle de 1,1 à 1,4, le VBM spin-up se trouve exactement sur le niveau de Fermi, ce qui conduit à un caractère de semi-conducteur ferromagnétique pour le composé Rb_2WCl_6 . Au-delà de cette valeur, le VBM et le CBM traversent simultanément le niveau de Fermi et le matériau retrouve son caractère demi-métallique.

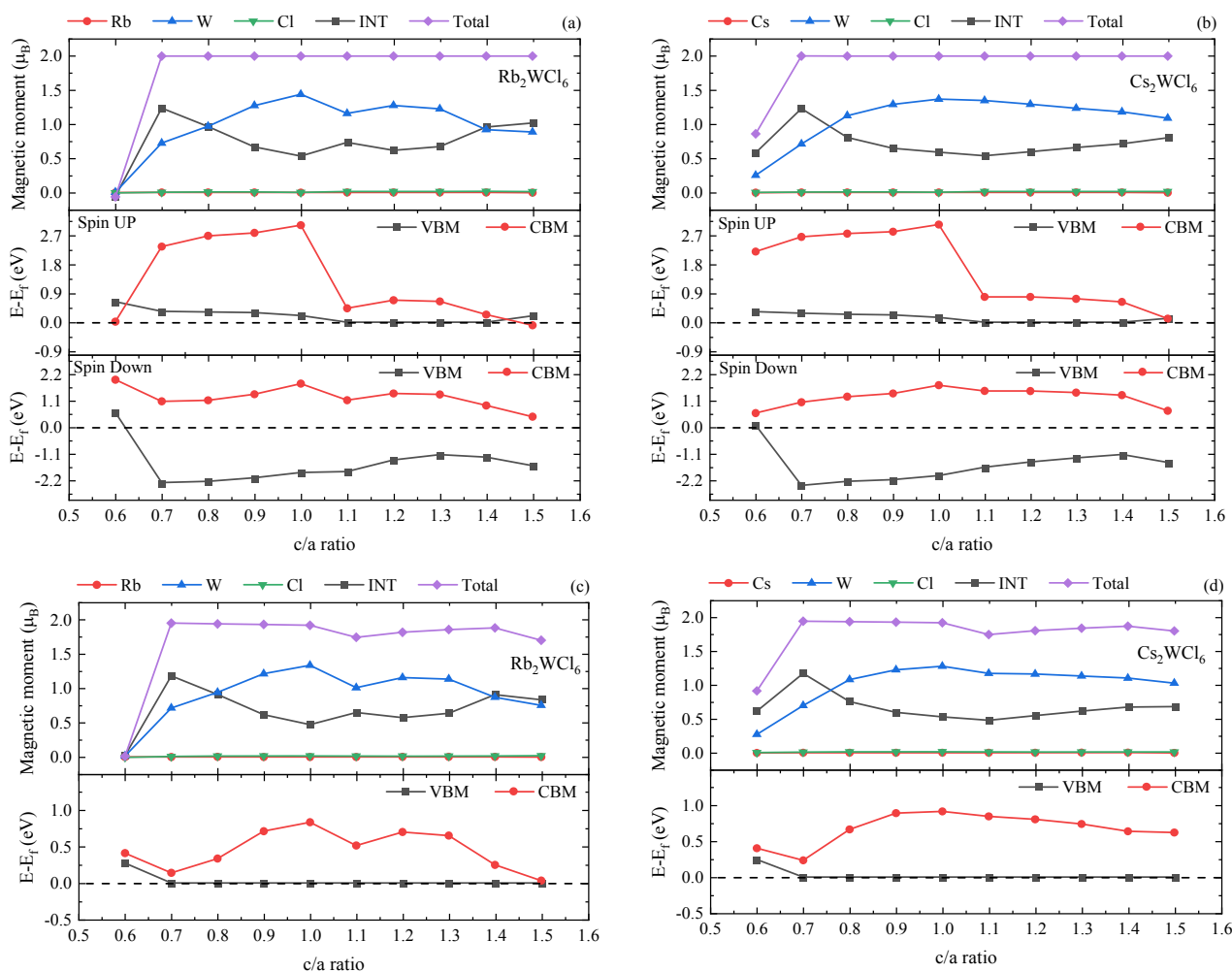


Figure III-12 : Moments magnétiques totaux, atomiques et interstitiels (INT), minimum de la bande de conduction (CBM) et maximum de la bande de valence (VBM) en fonction du rapport c/a pour A_2WCl_6 ($A=Rb$ et Cs) en utilisant GGA-WC+U (en haut) et GGA-WC+U+SOC (en bas).

III.8 Conclusion

En résumé, des simulations ab initio basées sur la méthode FP-LAPW implémentée dans le package Wien2k ont été réalisées pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés A_2WCl_6 ($A = Rb$ et Cs) de doubles pérovskites à vacance dans la phase cubique (Fm-3m). L'approche GGA-WC a été utilisée pour optimiser les volumes, qui ont été trouvés en accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Les calculs montrent que ces composés présentent un caractère demi-métallique.

Cependant, l'utilisation de la correction de Hubbard u , comme prévu, induit un décalage des états d-W vers des énergies plus élevées tout en préservant le caractère demi-métallique des composés. L'inclusion du couplage spin-orbite dans les calculs GGA-WC+U indique que ces composés sont des semi-conducteurs pour les deux états de spin.

La densité d'états montre que les états d-W contribuent à la bande de conduction et que la bande de valence est principalement occupée par les états Cl-p.

Selon l'analyse de la distribution de charge, la liaison entre les atomes de W et de Cl dans ces composés est covalente, tandis qu'entre Rb/Cs et Cl, la liaison est ionique. Les moments magnétiques totaux calculés indiquent que les composés A_2WCl_6 sont des matériaux semi-conducteurs ferromagnétiques avec un moment magnétique non entier, ce qui est crucial dans le domaine de la spintronique.

Ces résultats incitent également à prendre en compte l'effet du couplage spin-orbite pour les matériaux magnétiques.

Références

- [01] Blaha P, Schwarz K, Sorantin P and Trickey S B 1990 Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems
Computer Physics Communications 59 399–415
- [02] Wu Z and Cohen R E 2006 More accurate generalized gradient approximation for solids
Phys. Rev. B 73 235116
- [03] Csonka G I, Perdew J P, Ruzsinszky A, Philippen P H T, Lebegue S, Paier J, Vydrov O A and Ángyán J G 2009 Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids
Phys. Rev. B 79 155107
- [04] Anisimov V I, Zaanen J and Andersen O K 1991 Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I
Phys. Rev. B 44 943–54
- [05] Hubbard J 1963 1963 RSPSA. 276. 238 H 276 Proc. R. Soc. London, Ser. A 238
- [06] Blaha P, Schwarz K, Tran F, Laskowski R, Madsen G K Hand Marks L D 2020 WIEN2k: an APW+lo program for calculating the properties of solids
J. Chem. Phys. 152 074101
- [07] Jiang H, Gómez-Abal R I, Li X-Z, Meisenbichler C, Ambrosch-Draxl C and Scheffler M 2013 FHI-gap: a code based on the all-electron augmented plane wave method
Computer Physics Communications 184 348–66
- [08] Akkerman Q A and Manna L 2020 what defines a halogenated Perovskite? energy lease
ACS Energy. 5 604-10
- [08] Zhao X-G, Yang D, Ren J-C, Sun Y, Xiao Z and Zhang L 2018 rational design of double halide perovskites for optoelectronic applications
2 1662-73
- [10] Murnaghan F D 1944 the compressibility of media under extreme pressures
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30 244-7
- [11] Wang P, Xu W and Zheng Y-Q 2002 crystal structure of dirubidium(IV) hexachlorotungstate, $Rb_2[WCl_6]$
journal of crystallography - new crystal structure 217 301
- [12] Wang P, Xu W and Zheng Y-Q 2003 Crystal structure of dicaesium hexachlorotungstate(IV), $Cs_2[WCl_6]$
journal of crystallography - new crystalline structure 218 25

- [13] Morgan E E, Kent G T, Zohar A, O'Dea A, Wu G, Cheetham A K and Seshadri R 2023 Double ordered hybrid and inorganic vacancy perovskites A_2WCl_6 *Chemie des Materiaux*35 7032-8
- [14] Kervan N, Kervan S, Canko O, Atiş M and Taşkın F 2016 semi-metallic ferrimagnetism in the Full-Heusler compound Mn_2NbAl : a first-principles study *J Supercond Nov Magn*29 187-92
- [15] Mouhat F and Coudert F-X 2014 necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystalline systems *Phys. Rev. B*90 224104
- [16] Voigt W 1928 *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig: Teubner) progress in earth sciences1 1-978
- [17] Reuss A 1929 Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of single crystals *Z. Angew. Math. Mech*9 49-58
- [18] Hill R 1952 Elastic behavior of a crystalline aggregate *Proc. Phys. Soc. A*65 349-54
- [19] Pugh S F 1954 XCII. Relations between elastic moduli and plastic properties of polycrystalline pure metals *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical journal and Scientific Journal*45 823-43
- [20] Ledbetter H M 1976 fish coefficient for central force polycrystals *Zeitschrift für Naturforschung A*31 1539-42
- [21] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M, Dabo I, Dal Corso A, De Gironcoli S, Fabris S, Fratesi G, Gebauer R, Gerstmann U, Gougoussis C, Kokalj A, Lazzeri M, Martin-Samos L, Marzari N, Mauri F, Mazzarello R, Paolini S, Pasquarello A, Paulatto L, Sbraccia C, Scandolo S, Sclauzero G, Seitsonen A P, Smogunov A, Umari P and Wentzcovitch R M 2009 ESPRESSO QUANTIQUE: a modular, open-source software project for quantum simulations of materials *J. Phys: Condens. Matter*21 395502
- [22] Flemban T H, Zelai T, Mahmood Q, Devi A A S, Sajjad M, Alhossainy M H, Somaily H H, Mera A, Alharthi S and Amin M A 2022 semi-metallic ferromagnetism and thermoelectric properties of double perovskites $Rb_2Z(Cl/Br)_6$ ($Z = Ta, W, Re$) *Journal of Alloys and Compounds*894 162313
- [23] Wang X T, Lin T T, Rozale H, Dai X F and Liu G D 2016 robust semimetallic

properties in inverse heusler alloys composed of 4d transition metal elements: Zr_2RhZ
($Z=Al, Ga, In$) Journal of Magnetism and Magnetic Materials 402 190-5

*Conclusion générale et
perspectives*

Conclusion générale

En résumé, des simulations ab initio basées sur la méthode FP-LAPW implémentée dans le package Wien2k ont été réalisées pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés A_2WCl_6 ($A = Rb$ et Cs) de doubles pérovskites à vacance dans la phase cubique ($Fm-3m$). L'approche GGA-WC a été utilisée pour optimiser les volumes, qui ont été trouvés en accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Les calculs montrent que ces composés présentent un caractère demi-métallique.

Cependant, l'utilisation de la correction de Hubbard u , comme prévu, induit un décalage des états d-W vers des énergies plus élevées tout en préservant le caractère demi-métallique des composés. L'inclusion du couplage spin-orbite dans les calculs GGA-WC+U indique que ces composés sont des semi-conducteurs pour les deux états de spin.

La densité d'états montre que les états d-W contribuent à la bande de conduction et que la bande de valence est principalement occupée par les états Cl-p.

Selon l'analyse de la distribution de charge, la liaison entre les atomes de W et de Cl dans ces composés est covalente, tandis qu'entre Rb/Cs et Cl, la liaison est ionique. Les moments magnétiques totaux calculés indiquent que les composés A_2WCl_6 sont des matériaux semi-conducteurs ferromagnétiques avec un moment magnétique non entier, ce qui est crucial dans le domaine de la spintronique.

Ces résultats incitent également à prendre en compte l'effet du couplage spin-orbite pour les matériaux magnétiques.

Perspectives

Etude de l'effet de la température.

Analyse de l'influence de la pression.

Prédire les propriétés optiques et électroniques d'autres des doubles pérovskites lacunaire ordonnées, en lien avec les applications potentielles dans le domaine de la photovoltaïque et de la spintronique.

*Travaux publiés
en relation avec
la thèse*

Travaux publiés en relation avec la thèse

Publication internationale de catégorie A :

Mourad Touati *et al.*, Effect of the spin-orbit coupling and Hubbard corrections in predicting the electronic and magnetic properties of vacancyordered double perovskites A_2WCl_6 ($A = Rb$ and Cs), *Phys. Scr.* 99 (2024) 0659b5, <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad4c1a>.

Communication nationale :

1. **Mourad Touati *et al.***, Etude théorique des propriétés structurales et électronique ses doubles pérovskites lacunaires ordonnées, 12^{ième} journée doctorale de physique, 18 juin 2022, Faculté des sciences (Campus Eriad ex INES) Saïda-Algérie.
2. **Mourad Touati *et al.***, Etude théorique de l'effet de substitution des impuretés d sur les propriétés électroniques et magnétiques de GaSb, 11^{ième} journée doctorale de physique, 21 décembre 2019, Faculté des sciences (Campus Eriad ex INES) Saïda-Algérie.



PAPER

Effect of the spin-orbit coupling and Hubbard corrections in predicting the electronic and magnetic properties of vacancy-ordered double perovskites A_2WCl_6 ($A = Rb$ and Cs)

RECEIVED
24 October 2023REVISED
30 April 2024ACCEPTED FOR PUBLICATION
15 May 2024PUBLISHED
28 May 2024Mourad Touati, Mostefa Zemouli, Zoheir Akil , Fatiha Saadaoui, Mohamed Meskine, Habib Boutaleb and Kadda Amara

Laboratory of Physicochemical Studies, University of Saida Dr Moulay Tahar, Saida 20000, Algeria

E-mail: zoheir.akil.sci@hotmail.com**Keywords:** vacancy-ordered double perovskites, ferromagnetic semiconductor, magnetic moments

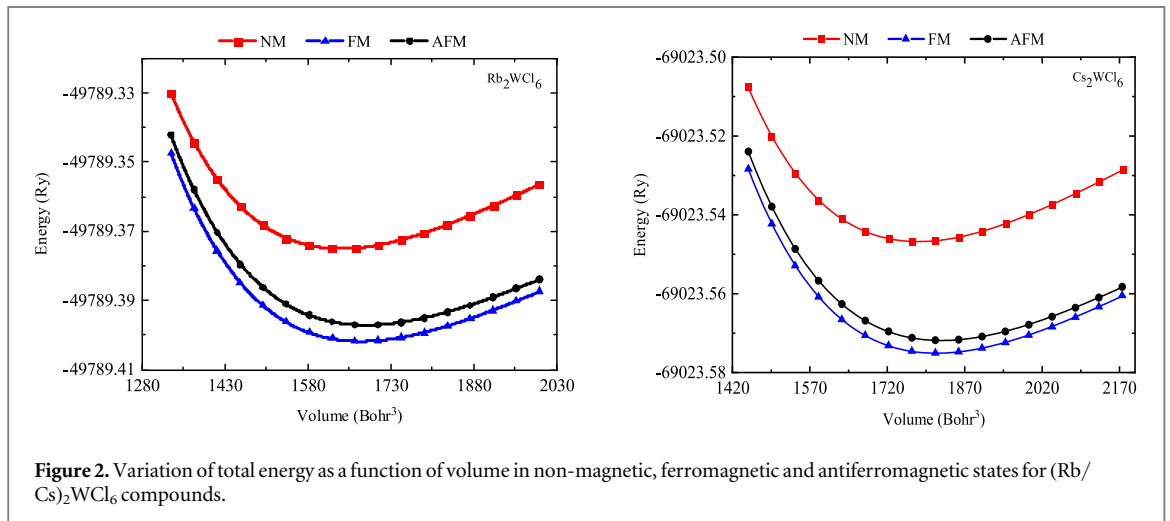
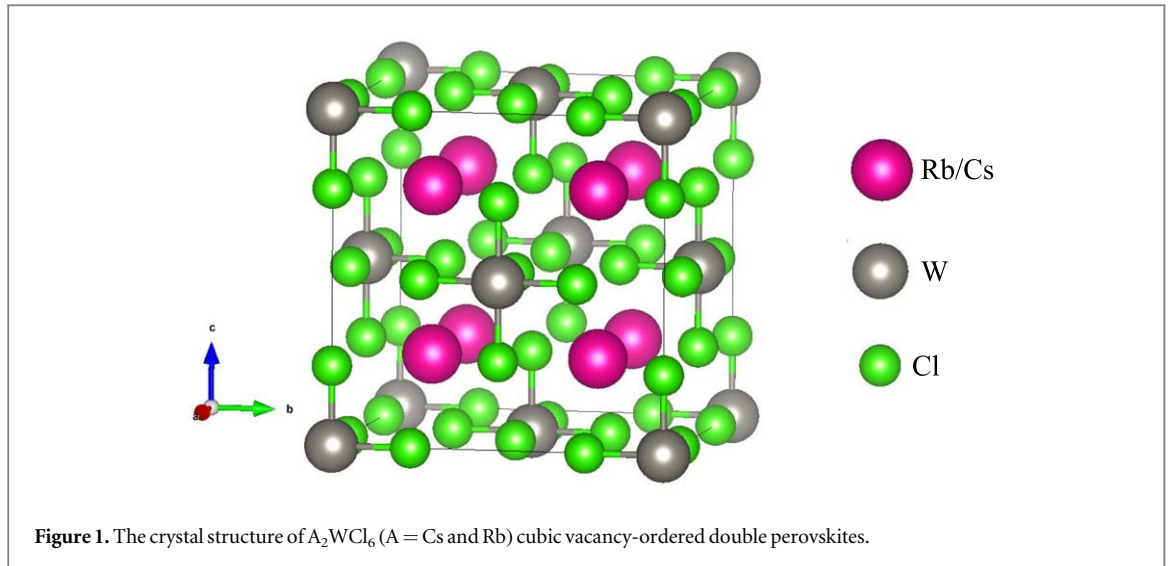
Abstract

The structural, elastic, electronic, and magnetic properties of the vacancy ordered double perovskite compounds A_2WCl_6 ($A = Rb, Cs$) have been investigated within the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method. The structural properties in the cubic phase were examined and are consistent with the available experimental results. The materials are more stable in the ferromagnetic phase. The mechanical, dynamical and the thermodynamical stability have also been verified. The electronic and magnetic properties were first calculated by GGA-WC approximation, the studied materials are found to be half-metallic. Including Hubbard correction (U), the W - d states move towards higher energy enlarging the band gap in the spin-down channel. The spin-orbit coupling (SOC) was added to GGA-WC+ U which reveal that these compounds behave as semiconductors in both spin channels. The density of states showed that the valence band is mainly characterized by the W - d together with Cl - p states while the conduction band is dominated by W - d and (Cs/Rb) - d states. The calculated properties present semiconducting ferromagnetic nature that is considered as necessary factor in spintronics applications.

1. Introduction

Research on room temperature ferromagnetism within semiconductors has captivated great interest, mainly due to the opportunities it offers in the areas of non-volatile memories (Nonvolatile digital circuits), quantum computing and spintronics [1–5]. Ferromagnetism in semiconductors turns to be a promising way in spintronics as it enables the transfer of spin-polarized electrons [6]. It should be noted that ferromagnetism was detected in a variety of semiconductors materials initially non-magnetic, by introducing atomic defects and non-magnetic elements [7–16]. This is known as d^0 ferromagnetism [17]. In such situation, the source of magnetism differs from that of the well-known partially occupied orbital electrons ($4d$ or f). On the other hand, Curie temperature has been identified to be above room temperature in materials such as GaN and ZnO [18], which spawned several experimental studies that consolidated the recognition of ferromagnetism at room temperature [19–22]. Therefore, several works confirmed the existence of ferromagnetism in perovskite materials [23, 24]. However, the presence of toxic components and stability issues limits the large-scale application of perovskites [25].

In order to overcome these limitations, investigations were carried out on the ferromagnetism within different double perovskites of type $A_2BB'X_6$. Earlier study showed that the half-metallic double perovskite Sr_2FeMoO_6 presented a magnetic transition at a temperature of 410 K [26]. Recently, an experimental study of Pr_2FeCrO_6 revealed a magnetic transition at 550 K [27]. The magnetic and thermoelectric characteristics of double perovskite materials have been widely theoretically explored, notably in compounds such as Ba_2FeMoO_6 and Dy_2CoMnO_6 [28, 29].



A class of materials of interest in this context is that of lead-free inorganic double perovskites. Also called ordered vacancy double perovskites, with general formula A_2BX_6 . These materials are derived by doubling the ABX_3 unit cell along all three crystallographic axes and removing each alternative B-site cation. This new category of perovskites offers an interesting avenue for the manufacture of environmentally friendly materials, preserving their remarkable properties, exhibiting excellent stability against light, humidity and temperature [30, 31].

Researchers are currently focusing on theoretical studies of vacancy-structured double perovskites, aiming to investigate their half-metallic and ferromagnetism properties [30]. Furthermore, attention is focused on ferromagnetic of these materials due to their potential applications. $Rb_2(Tc,Mo)X_6$ ($X = Cl, Br$) double perovskites were explored and found to be of ferromagnetic characteristic [32]. Another theoretical investigation on $Rb_2(Os/Ir)Cl/Br_6$ double perovskites highlighted the influence of electron spin in the induction of ferromagnetism by crystal field energy [33]. Interestingly, these double perovskites with extremely low thermal conductivity, have the characteristic of retaining their ferromagnetic properties at temperatures above room temperature [34, 35]. Additionally, magnetic and transport analysis were performed on $Cs_2AgFeCl_6$ where this material illustrates p-type ferromagnetic semiconducting properties [36, 37]. A very recent study reported by Huda *et al* [38] explore the magnetic properties within the vacancy-double perovskite K_2TcY_6 ($Y = Cl, Br$) and found that these compound exhibit semiconducting ferromagnetic with Curie temperatures of 545 K and 505 K respectively. On the other hand, experimental results [39] on K_2TcY_6 propose that a significant magnetic moment and ferromagnetic spin ordering in initially non-magnetic materials can be generated by the Tc atom.

In the present work, motivated by these results, we studied A_2WCl_6 ($A = Br, Cs$) vacancy-ordered double perovskites using state-of-the-art methods based on the first principles of density functional theory (DFT) [40]

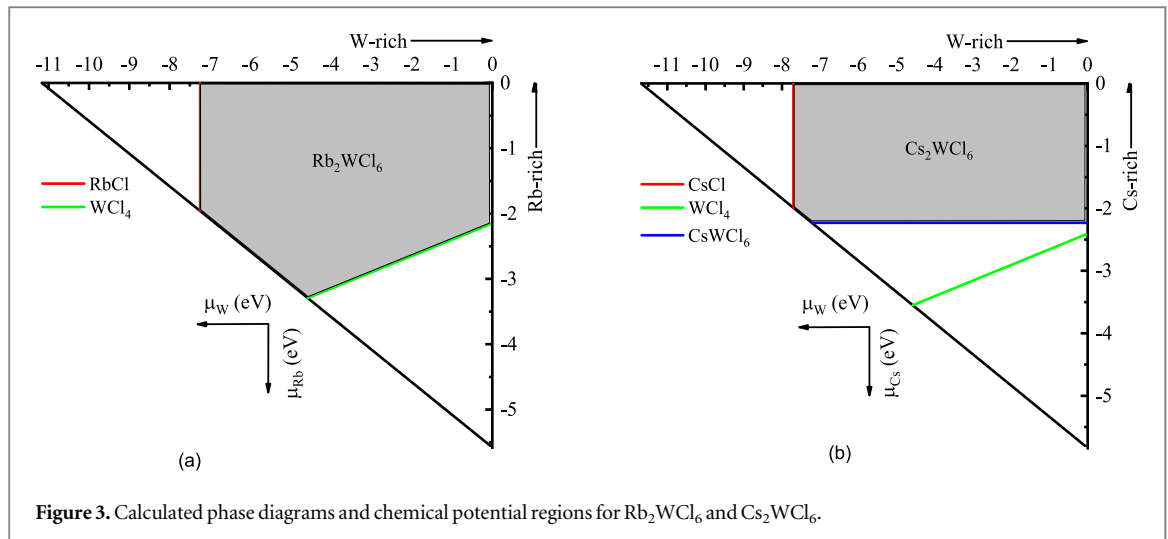


Figure 3. Calculated phase diagrams and chemical potential regions for Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 .

including spin–orbit coupling. Choosing the B-site cation as a tungsten (W) atom has the advantage of being non-toxic and environmentally friendly, while maintaining the perovskite structures. In addition, we considered the use of inorganic cations (Cs^+) for the A site. We started by examining the structural, mechanical and thermodynamic stability of these materials, and then their electronic and magnetic properties. In addition, the electronic and magnetic properties of examined materials are analyzed taking into account the influence of hydrostatic (volumetric) strain as well as tetragonal deformation.

2. Computational details

The structural, elastic, electronic, and magnetic properties of $(\text{Rb}/\text{Cs})_2\text{WCl}_6$ Vacancy-Ordered double perovskite compounds are investigated using the FP-LAPW method [41] in DFT calculations. The GGA-WC [42] exchange correlation potential is used in this method. Usually, GGA approximation fails [43, 44], in reproducing correctly the energetic, magnetic and electronic structure in the ground states, therefore the Hubbard correction is added to further enhance these properties. This approach is generally suggested for highly correlated systems such as systems with partially filled d or f states [45] which is the case of W. spin–orbit coupling is also used to improve results. These calculations are implemented in the WIEN2k code [46], which is considered one of the most reliable and efficient for solving Kohn–Sham equations.

In the FP-LAPW method, the unit cell is divided into two regions: the muffin-tin region and the interstitial region. The maximum value of angular momentum in the spherical region were extended to $l_{\text{max}} = 10$. The radii of the smallest Muffin-tin region, R_{MT} are 2.50, 2.5, 2.2, and 1.9 a.u. for Rb, Cs, W, and Cl, respectively. This choice allows preventing charge leakage from the core so that total energy convergence is ensured. A plane wave cut-off $K_{\text{max}} \times R_{\text{MT}} = 8.0$ is used for the wave functions in the interstitial region (K_{max} representing the largest reciprocal lattice vector used in the plane wave expansion). Furthermore, using the GAP2 [47] code for the W-d orbital, the value of Hubbard U was set to 3.9 eV. The modified tetrahedron method was used with 3000 k-points for k-space integration in the full Brillouin zone (BZ) to achieve self-consistency. The convergence criteria such as change in total energy, charge density and force are taken as 10^{-5} Ry, 10^{-4} f.u. and 10^{-2} eV Å respectively.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties and Curie temperature

A_2WCl_6 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) belong to a class called ordered-vacancy double perovskites, with general formula A_2BX_6 . These materials are derived by doubling the ABX_3 unit cell along all three crystallographic axes and eliminating of half of the B cations from the center of the clusters $[\text{BX}_6]$ [48]. B-site cations must be tetravalent to ensure charge neutrality. Alternatively, these perovskites can be obtained by considering the vacancy instead of the B' cations in the $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ double perovskites, which separates the $[\text{BX}_6]$ octahedron groups from each other [49].

At room temperature, A_2WCl_6 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) vacancy-ordered double perovskites crystallize in the face-centered cubic crystal structure with the space group $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ($\text{N}^\circ 225$). Cs/Rb atoms occupy Wyckoff positions 8c with coordinates (0.25, 0.25, 0.25), while W atoms are found at Wyckoff positions 4a with coordinates (0, 0, 0), and Cl atoms lie at Wyckoff positions 24e with coordinates (x, 0, 0), where x is approximately 0.22. In this

Table 1. Equilibrium structural parameters (a (Å), equilibrium volume V (Å³), bulk modulus B (GPa) and its pressure derivative (B'). Experimental values are also shown for reference.

	a (Å)	V (Å ³)	B (GPa)	B'
Rb ₂ WCl ₆	9.978	993.415	11.649	7.958
	9.957 ^a	987.2 ^a		
	10.024 ^c	1007.193 ^c		
Cs ₂ WCl ₆	10.249	1076.575	10.090	7.502
	10.245 ^b	1075.3 ^b		
	10.326 ^c	1101.167 ^c		

^a [51].

^b [52].

^c [53].

Table 2. Atomic positions for Rb₂WCl₆ and Cs₂WCl₆.

Atom	Site	X	y	z
Rb/Cs	8c	0.25	0.25	0.25
W	4a	0	0	0
Cl (Rb ₂ WCl ₆)	24e	0.237, 0.237 ^a , 0.237 ^c	0	0
Cl (Cs ₂ WCl ₆)		0.232, 0.231 ^b , 0.230 ^c	0	0

^a [51].

^b [52].

^c [53].

Table 3. Calculated elastic constants (C_{ij} , in GPa), bulk moduli (B , in GPa), shear moduli (G , in GPa), Pugh's ratio (B/G), the elastic anisotropy (A), Young's modulus (Y , in GPa) and Poisson's ratio (σ) of Rb₂WCl₆ and Cs₂WCl₆.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	B/G	A	Y	σ
Rb ₂ WCl ₆	16.068	8.784	6.041	11.212	5.081	2.207	1.659	12.899	0.308
Cs ₂ WCl ₆	17.002	7.470	6.870	10.658	6.028	1.768	1.441	15.002	0.265

structure, each Cs/Rb atom is surrounded by 12 Cl atoms and lies between the octahedra (WCl₆), while the W atoms are situated at the corners and face-centered positions of the octahedra (WCl₆). Figure 1 illustrates the crystal structures of A₂WCl₆ (A = Rb, Cs) compounds.

To assess important structural properties and before calculating the properties of (Rb/Cs)₂WCl₆ double perovskites, a structural optimization was conducted to determine the most energetically stable structure among three different magnetic phases: non-magnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic. The structural optimization was achieved by computing the variation of total energy as a function of unit cell volume and fitting the obtained curves using the Birch-Murnaghan equation of state [50].

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

where E_0 , V_0 , B and B' are the total equilibrium energy, the equilibrium volume, the bulk modulus and its pressure derivative. The obtained results are presented in figure 2, which shows that the ferromagnetic phase is the most stable for both compounds. Table 1 summarizes the equilibrium structural parameters, including lattice constants (a), in reasonable agreement with the experimental ones, equilibrium volumes (V), bulk modulus (B) and its pressure derivatives (B'). The atomic positions (x , y , z) in the studied phase for both compounds are shown in table 2.

After examining the structural stability, it is essential to take into account the Curie temperature (T_c) for the studied compounds. In this context, the Heisenberg model uses the equation $T_c = 2\Delta E / 3K_B$ [54], where K_B represents the Boltzmann constant and $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ indicates the minimum energy difference in the compounds. The obtained T_c values for Rb₂WCl₆ and Cs₂WCl₆ are 490 K and 341 K respectively, suggesting the presence of ferromagnetism at higher temperatures for the compounds examined.

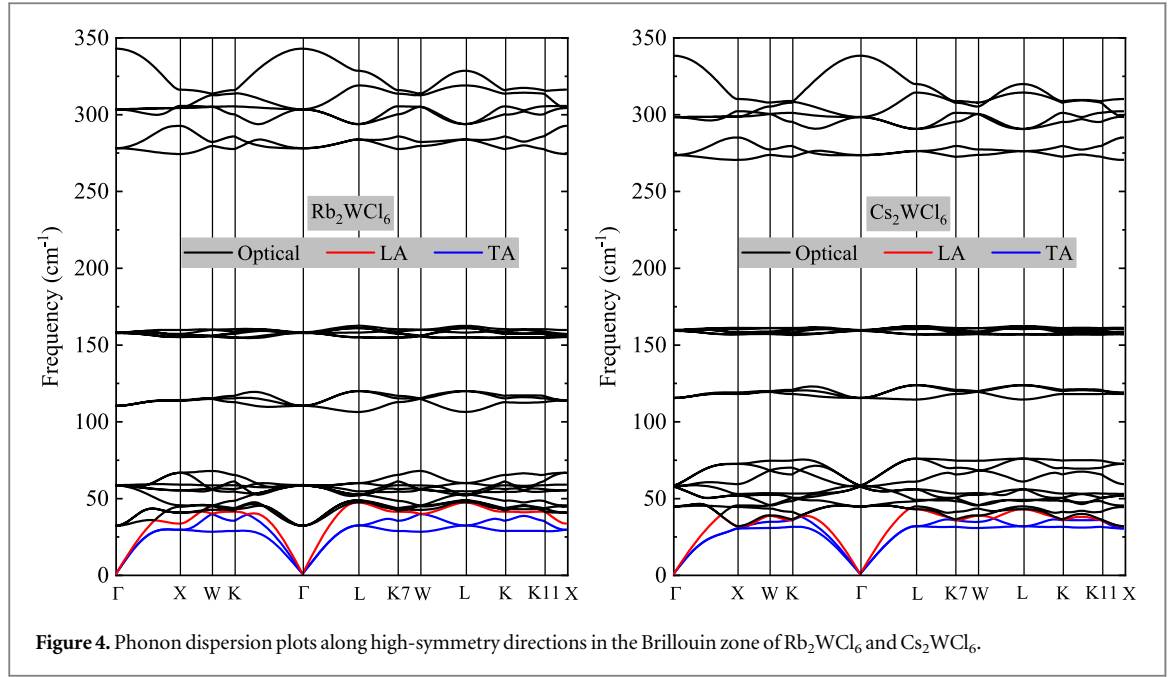


Figure 4. Phonon dispersion plots along high-symmetry directions in the Brillouin zone of Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 .

3.2. Elastic properties and mechanical stability

In this section, the elastic constants (C_{ij}), Bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (Y), Poisson's ratio (σ), and the anisotropic factor (A) for $(\text{Rb}/\text{Cs})_2\text{WCl}_6$ compounds were calculated. For a cubic crystal, the standard mechanical stability is as follows [55]:

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

The calculated elastic parameters are depicted in table 3; they satisfy the necessary and sufficient criteria of mechanical stability. The bulk modulus B and the shear modulus G were calculated according to Voigt [56], Reuss [57] and Hill [58] approximations.

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (4)$$

$$B_R = \frac{1}{2(S_{11} + S_{12})} \quad (5)$$

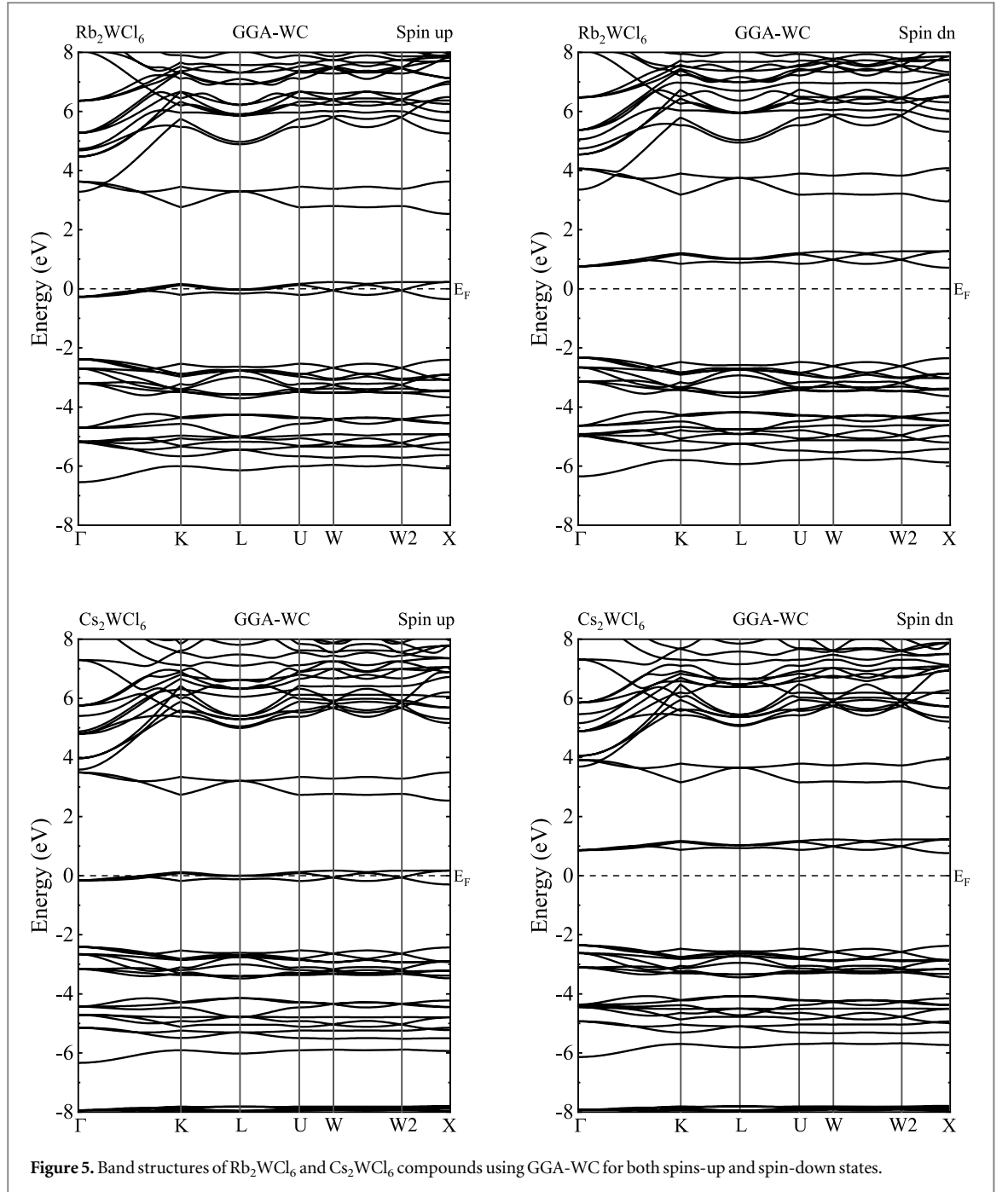
$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (6)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (7)$$

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (8)$$

The Young's modulus ($Y = 9BG/(3B + G)$), the Poisson's ratio ($\sigma = (3B - 2G)/(3B + G)$) and the anisotropy factor ($A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$) are listed in table 3.

The value of B of the compounds in question is close to that obtained by the Birch-Murnaghan equation of state, and is small which suggests that these compounds can be classified as soft materials. The Young's modulus (Y) measuring the stiffness of the material, is about 12 and 15 GPa for Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 respectively, indicating low stiffness characteristics of the materials. The ductility of these perovskites is studied in terms of the Pugh's [59] coefficient (B/G) and σ . A B/G ratio greater (less) than 1.75 indicates that the material is ductile (brittle). For σ , a limiting value of 0.26 is considered. The calculated values B/G (>1.75) and σ (>0.26), reveal that Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 are ductile. The Poisson's ratio (σ), which reflects the nature of interatomic forces in solids [60], is 0.308 and 0.265 for Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 respectively, which is between 0.5 and 0.25 unveiling the presence of central forces in the compounds. Finally, the anisotropic factor $A = 1$ indicates a complete isotropy of the crystal; otherwise, the material presents an elastic anisotropy. In the present calculations, A is equal to



1.659 and 1.441 for Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 respectively, showing an anisotropic nature of both considered double perovskites.

3.3. Phase stability

Under growth conditions at thermodynamic equilibrium, the formation of a stable stoichiometric compound of Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 type requires that the chemical potentials of the constituent elements satisfy the following thermodynamic equilibrium condition:

$$2\Delta\mu_{\text{Rb}} + \Delta\mu_{\text{W}} + 6\Delta\mu_{\text{Cl}} = \Delta H_f(\text{Rb}_2\text{WCl}_6) = -11.17 \text{ eV} \quad (9)$$

and for Cs_2WCl_6 ;

$$2\Delta\mu_{\text{Cs}} + \Delta\mu_{\text{W}} + 6\Delta\mu_{\text{Cl}} = \Delta H_f(\text{Cs}_2\text{WCl}_6) = -11.68 \text{ eV} \quad (10)$$

Where μ_{Rb} , μ_{Cs} , μ_{W} , μ_{Cl} are the chemical potentials of Rb, Cs, W, and Cl, respectively, relative to their elemental phases. $\Delta H_f(\text{Rb}_2\text{WCl}_6)$ and $\Delta H_f(\text{Cs}_2\text{WCl}_6)$ are the calculated formation energy of Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 respectively.

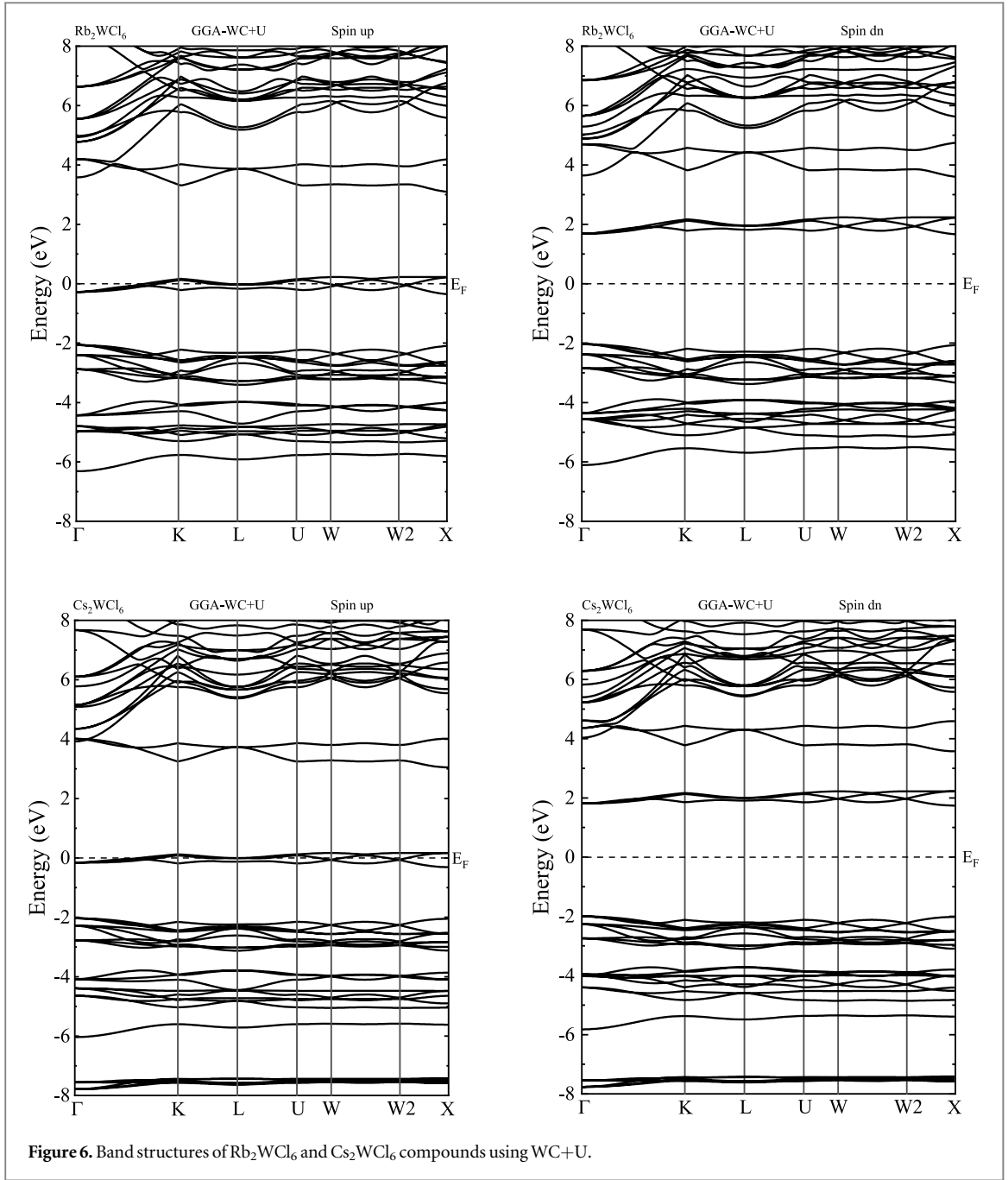


Figure 6. Band structures of Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 compounds using WC+U.

To avoid the formation of probable competitive phases, the constraints defined by equations (11) to (15) must also be satisfied:

$$\text{RbCl: } \Delta\mu_{\text{Rb}} + \Delta\mu_{\text{Cl}} < \Delta H_f(\text{RbCl}) = -3.92 \text{ eV} \quad (11)$$

$$\text{WCl}_4: \Delta\mu_{\text{W}} + 4\Delta\mu_{\text{Cl}} < \Delta H_f(\text{WCl}_4) = -4.55 \text{ eV} \quad (12)$$

$$\text{CsCl: } \Delta\mu_{\text{Cs}} + \Delta\mu_{\text{Cl}} < \Delta H_f(\text{CsCl}) = -3.98 \text{ eV} \quad (13)$$

$$\text{WCl}_4: \Delta\mu_{\text{W}} + 4\Delta\mu_{\text{Cl}} < \Delta H_f(\text{WCl}_4) = -4.55 \text{ eV} \quad (14)$$

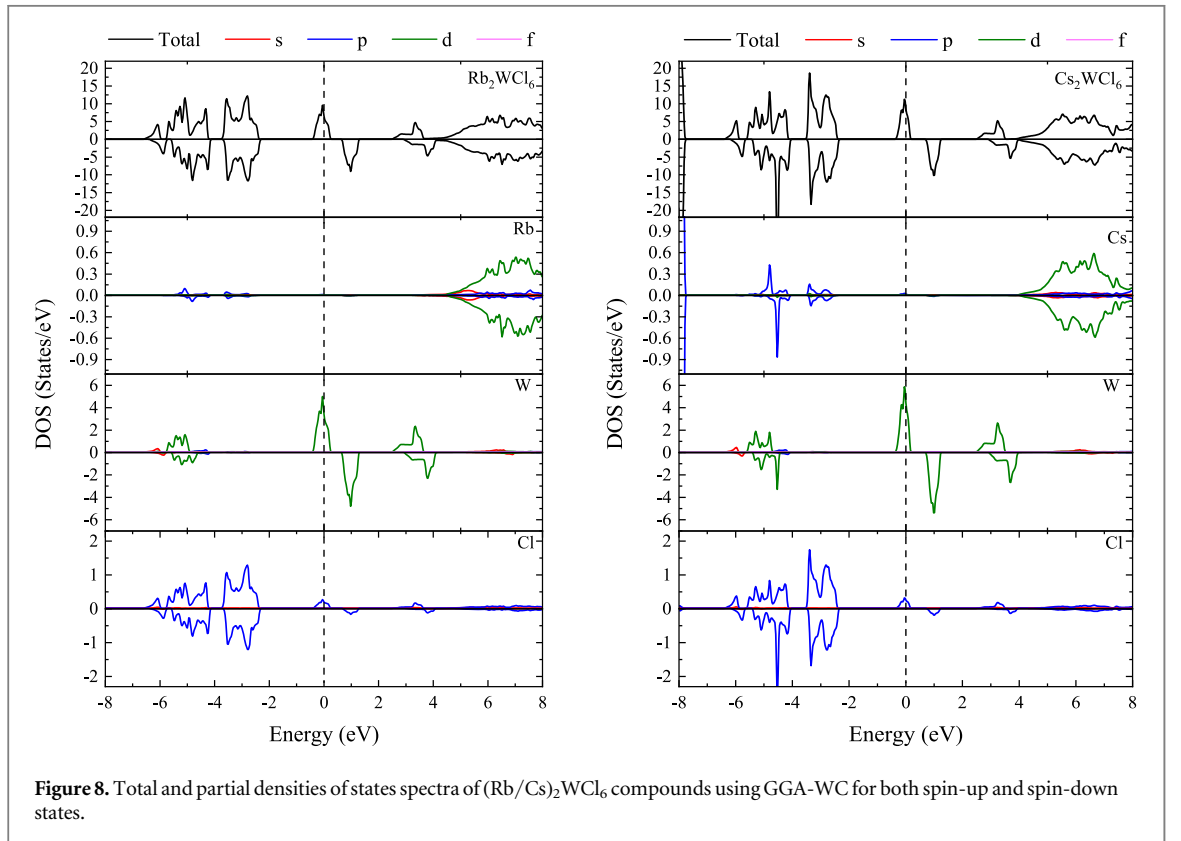
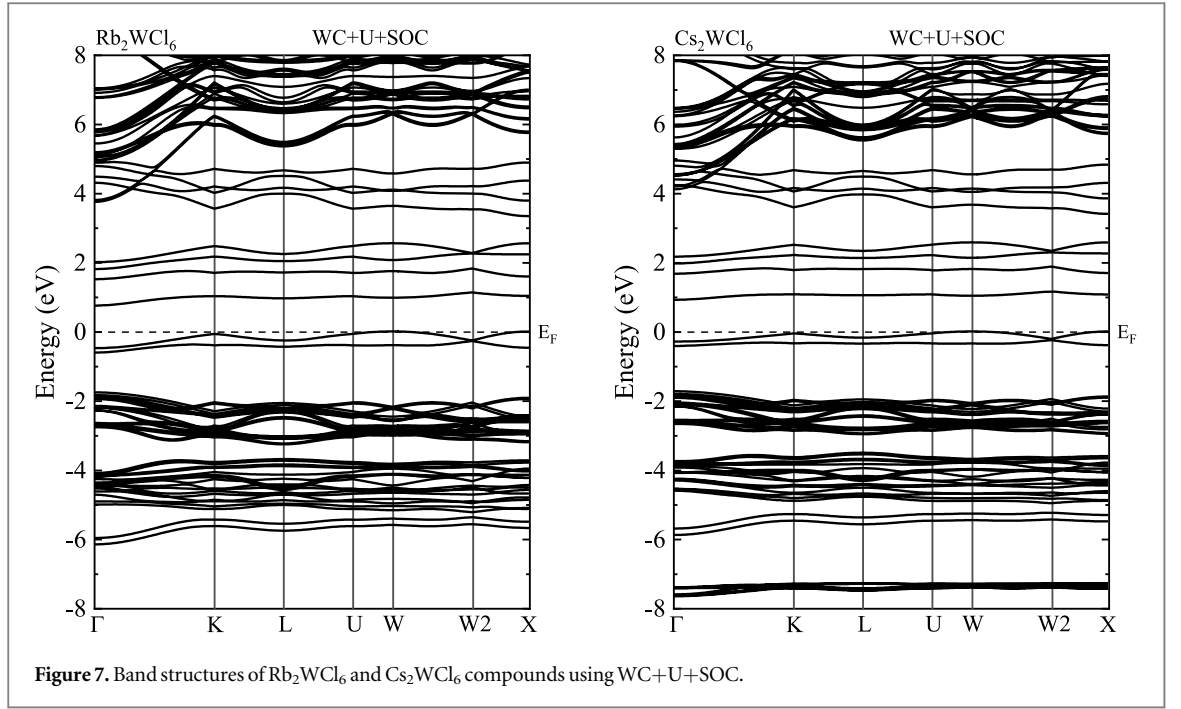
$$\text{CsWCl}_6: \Delta\mu_{\text{Cs}} + \Delta\mu_{\text{W}} + 6\Delta\mu_{\text{Cl}} < \Delta H_f(\text{CsWCl}_6) = -9.45 \text{ eV} \quad (15)$$

In addition, to exclude the coexistence of elemental phases, the upper and lower limits of the chemical potentials for each atomic species should satisfy the following conditions for Rb_2WCl_6 :

$$-5.58 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{\text{Rb}} \leq 0 \text{ eV} \quad (16)$$

$$-11.17 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{\text{W}} \leq 0 \text{ eV} \quad (17)$$

$$-1.86 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{\text{Cl}} \leq 0 \text{ eV} \quad (18)$$



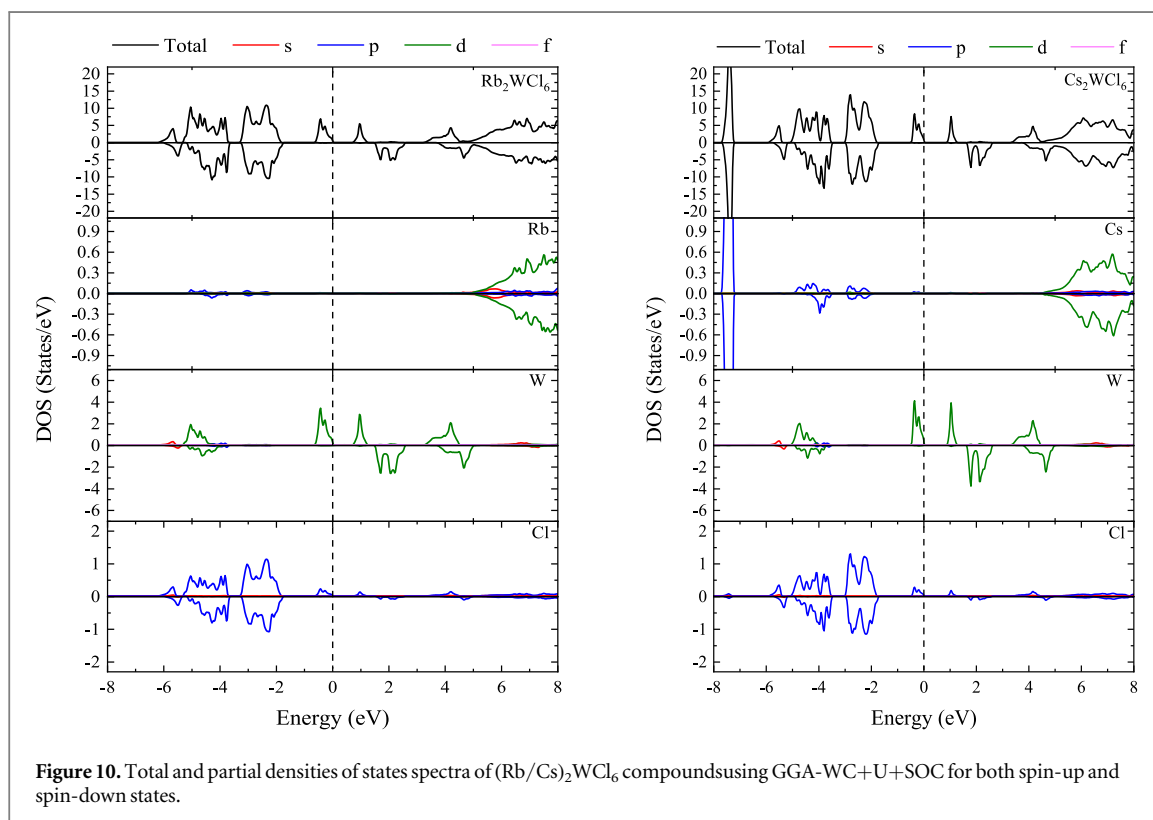
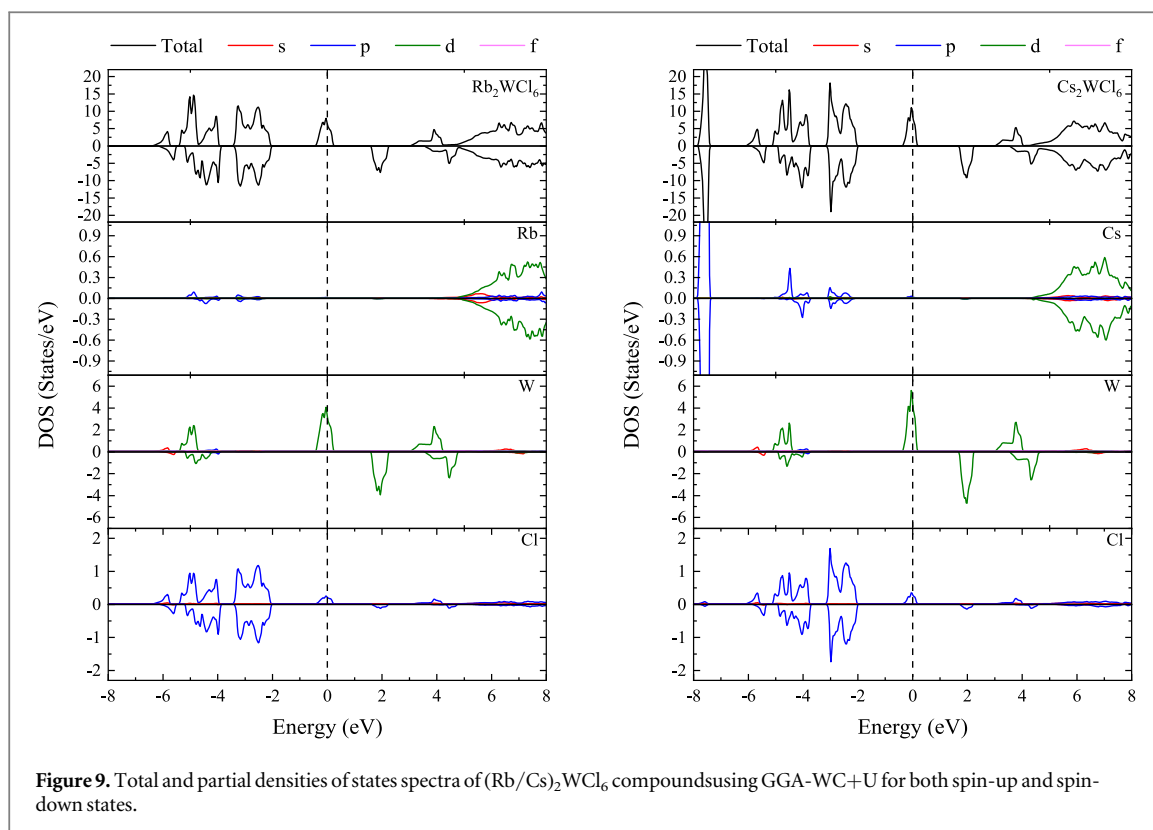
and for Cs_2WCl_6 :

$$-5.84 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{\text{Cs}} \leq 0 \text{ eV} \quad (19)$$

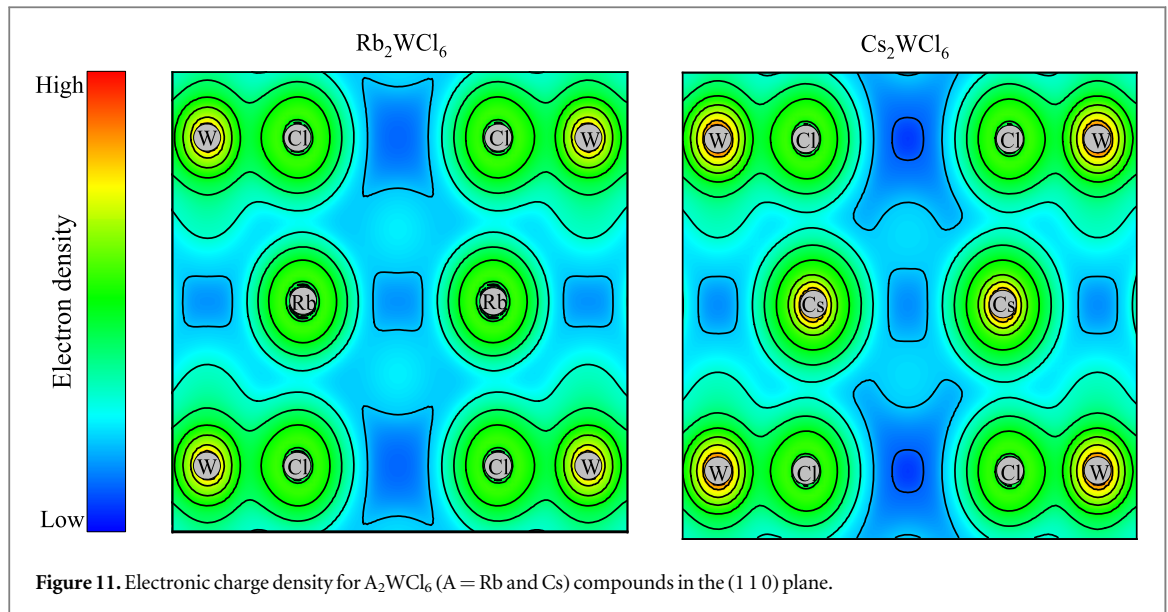
$$-11.68 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{\text{W}} \leq 0 \text{ eV} \quad (20)$$

$$-1.95 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{\text{Cl}} \leq 0 \text{ eV} \quad (21)$$

We choose the chemical potentials of (Rb/Cs) and W as variables. Therefore, $\Delta\mu_{\text{Cl}}$ can be deduced according to equations (9) and (10) for each compound respectively.



The range values of $\Delta\mu_{\text{Rb}}$, $\Delta\mu_{\text{Cs}}$, $\Delta\mu_{\text{W}}$ and $\Delta\mu_{\text{Cl}}$ are estimated using equations (9) and (10) as well as equations (16) to (18) for Rb_2WCl_6 and equations (19) and (21) for Cs_2WCl_6 . In these constraints, obtaining thermodynamically stable $(\text{Rb}/\text{Cs})_2\text{WCl}_6$ materials without the formation of undesirable secondary compounds is only possible in a certain region of chemical potential in the three-dimensional chemical space defined by the chemical potentials of the elements ($\Delta\mu_{\text{Rb}}$, $\Delta\mu_{\text{Cs}}$, $\Delta\mu_{\text{W}}$ and $\Delta\mu_{\text{Cl}}$). This region is determined by the previously stated constraints, and chemical potential landscapes can be represented by stability triangles. The



formation regions (shaded area) of $(Rb/Cs)_2WCl_6$ plotted based on $\Delta\mu_{Rb}/\Delta\mu_{Cs}$ and $\Delta\mu_W$ are shown in figures 3(a) and (b). $(Rb/Cs)_2WCl_6$ can be synthesized easily due to its stable and extensive chemical potential. According to these figures, Rb_2WCl_6 exhibits a stable region surrounded by $RbCl$ and WCl_4 while the chemical potential region for Cs_2WCl_6 is surrounded by $CsCl$, WCl_4 and $CsWCl_6$.

3.4. Dynamical stability

Even though the thermodynamic stability of A_2WCl_6 ($A = Rb, Cs$) was explored under critical thermal equilibrium conditions, its dynamic stability was assessed using phonon spectra. The atoms in the crystals are subjected to thermal vibrations around their equilibrium positions, which generate quasiparticles called phonons. If these vibrations take place along the bond axis of the atoms, the polarization is said to be longitudinal (L), while a vibration perpendicular to the bond axis causes transverse polarization (T). The number of branches in the phonon dispersion curve depends on the crystal lattice. For a mesh containing N atoms, $3N$ vibration modes are observed, of which 3 are acoustic and $3(N-1)$ are optical.

In the case of Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 in the cubic structure, which contains 9 atoms per cell, 27 vibration modes are thus observed: Three acoustic branches, comprising a longitudinal acoustic (LA) branch in red and two transverse acoustic (TA) branches in blue are observed in the lowest frequency range. The other remaining 24 optical branches in black are observed in the highest frequency range. The phonon dispersion curve of Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 as computed by the DFPT method incorporated in the Quantum ESPRESSO code [61] is presented in figure 4 shows that only positive phonon frequencies are observed in the first Brillouin zone, thus indicating the dynamical stability of these perovskites.

3.5. Electronic properties

3.5.1. Band structure and density of states

The spin-polarized band structures of our compounds evaluated at equilibrium lattice parameters are plotted in figures 5–7. Using GGA-WC approach, the band structure reveals a half metallic behavior for both compounds with band gaps of 3.05 and 3.13 eV for Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 respectively in the spin-dn direction. This character is due to the hybridization between the W-d and Cl-p states in the spin-up states while in the spin-down states, these orbitals are empty.

In order to explore the process of quantum ferromagnetism involving the exchange, transfer and sharing of electrons, total and partial densities of states of both Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 compounds were calculated using the GGA-WC approximations, as shown in figure 8. For both spin polarizations, the valence band in the energy range from -8 to 0 eV is characterized by a strong hybridization of the 5d states of W and the 3p states of Cl with a weak contribution of Cs/Rb-p states. In the spin-up channel, the Fermi level is mainly covered by d-W states, which induces the metallic behavior. Below the Fermi level (0.024 to 4 eV); in the spin-down channel, the d-W state moves deep into the conduction band and thereby leaving a finite energy gap between the valence band and conduction. While in the spin-up channel, a predominance of W-d states is also seen in the energy range from 2.4 to 3.5 eV. The region beyond 4 eV is dominated by (Cs/Rb)-d states for both spin-up and spin-down

Table 4. Fundamental electronic band gap (eV) of compounds A_2WCl_6 ($A = Rb, Cs$).

	Spin channel	WC	WC+U	WC+U+SOC
Rb_2WCl_6	Up	0	0	0.75
	Down	3.05	3.70	
Cs_2WCl_6	Up	0	0	0.92
	Down	3.13	3.75	

Table 5. Magnetic moments of A_2WCl_6 ($A = Rb$ and Cs) vacancy-double perovskite compounds (in Bohr magneton μ_B).

	Rb_2WCl_6				Cs_2WCl_6		
	WC	WC+U	WC+U+SOC	Other work ^a (TB-mBJ)	WC	WC+U	WC+U+SOC
Rb/Cs	0.0026	0.00162	0.0016	0.0011	0.0033	0.00194	0.0019
W	1.2409	1.43987	1.2778	1.40	1.2428	1.36874	1.2839
Cl	0.0217	0.00378	0.0196	-0.0150	0.0217	0.00588	0.0186
Interstitial	0.6235	0.53423	0.5228	0.51	0.6201	0.59214	0.5223
Total	2.00	2.00	1.9214	2.00	2.00	2.00	1.9216

^a [62]

channel. These results show that Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 are half-metallic, which is, for Rb_2WCl_6 , in agreement with other results [62].

The GGA-WC approximation underestimates the results, making the Hubbard model (GGA+U) preferable for representing the electronic properties of these systems. The electronic properties of Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 compounds were then calculated with GGA-WC+U. The corresponding band structures are shown in figure 6 where the half-metallic nature is maintained for both compounds. The calculated DOS illustrated in figure 9 reveal the significant impact of Hubbard potential (U) on the electronic states positions. Notably, W-d states shift to higher energy levels inducing a larger band gap in the spin-dn channel. Hence, band gap increases from 3.05 eV (WC) to 3.70 eV (WC+U) for Rb_2WCl_6 and from 3.13 eV (WC) to 3.75 eV (WC+U) for Cs_2WCl_6 .

When spin-orbit coupling (SOC) is taken into consideration together with GGA-WC+U, both compounds exhibit semiconductor nature as can be seen in figure 7. Examination of figures 5 and 6, (band structures without SOC), three bands can be seen at Fermi level for spin up and three bands above Fermi level for spin down. By including SOC (figure 7), the three spin-up bands are splitted, where two bands are shifted below Fermi level while the other one is shifted above Fermi level. Concerning spin down, the same phenomenon occurs. This effect is the origin of half-metal to semiconductor transition. This phenomenon can be seen in the projected DOS as shown in figure 10. The calculated energy gaps are equal to 0.75 eV and 0.92 eV for Rb_2WCl_6 and Cs_2WCl_6 respectively (see table 4).

3.5.2. Electron charge density

The electronic properties of A_2WCl_6 compounds were investigated using a first principle approach to examine the charge transfer, charge distribution, and chemical bonding between constituent atoms. Electron charge densities were calculated for the A_2WCl_6 compounds in the (1 1 0) plane as shown in figure 11. The density contours show that the bonding between Cs/Rb and Cl is mainly ionic since no shared electron exists between the two atoms, thus resulting in spherical shape of the charge density contours of the compounds. On the other hand, the charge distribution indicates that the bond between the W and Cl atoms is covalent. Finally, the strong hybridization between the d state of cations and the p state of anions promotes covalence in these compounds.

3.6. Magnetic properties

The magnetic properties of the A_2WCl_6 ($A = Rb$ and Cs) vacancy-double perovskite compounds were analyzed using spin-polarized calculations to determine the magnetic moment of A_2WCl_6 and of each component, as shown in table 5. In the framework of the GGA-WC and WC+U approach, the total magnetic moment in A_2WCl_6 mainly results from to the W-5d states, since the spin moments on Rb/Cs ions and Cl-2p states are too small. As a result, these compounds exhibits ferromagnetic behavior with integer total magnetic moments of $2.00 \mu_B$ for both studied compounds. The GGA-WC+U+SO results indicate that both studied compounds exhibit a ferromagnetic nature with non-integer magnetic moments of $1.92 \mu_B$ for both compounds.

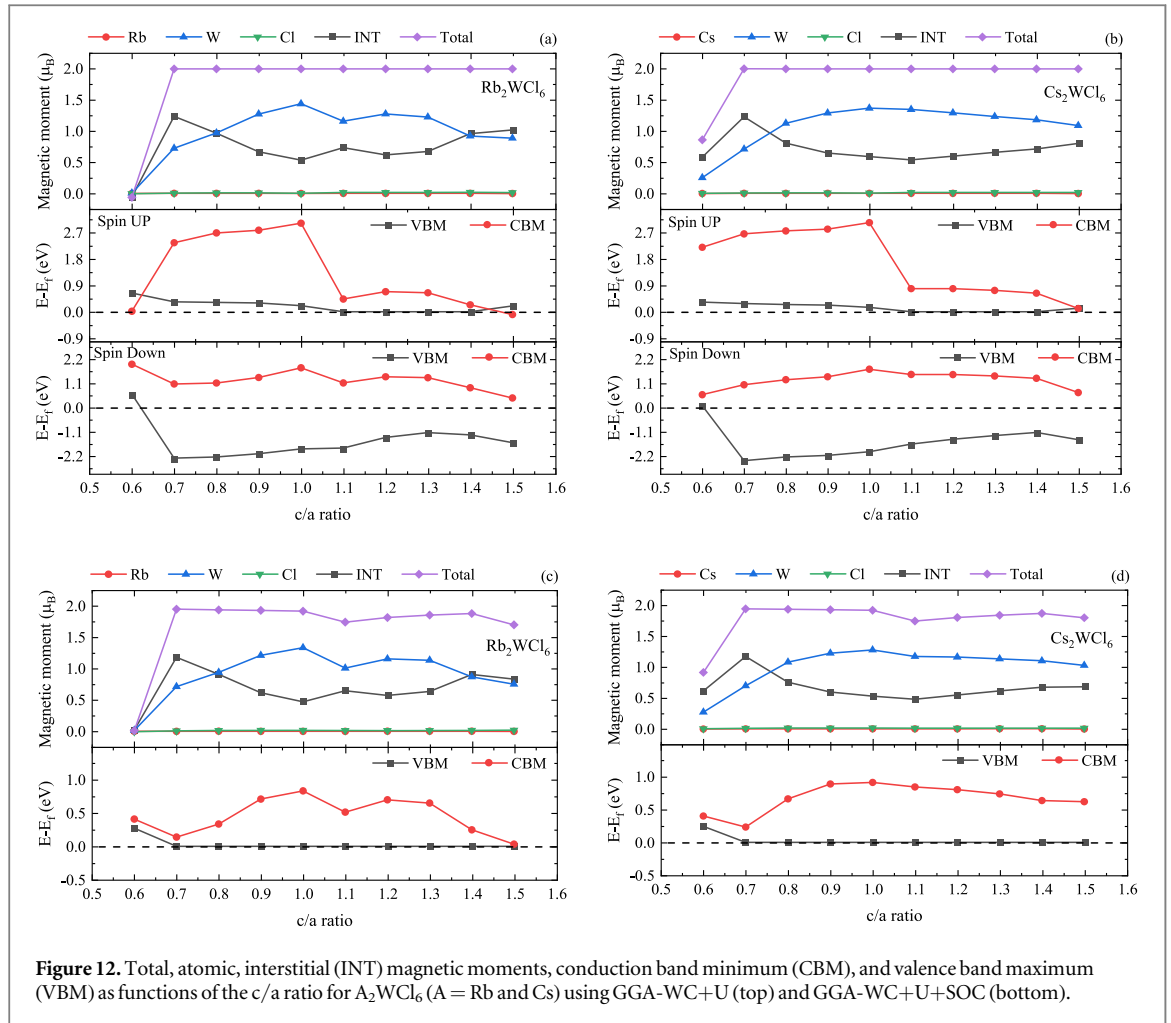


Figure 12. Total, atomic, interstitial (INT) magnetic moments, conduction band minimum (CBM), and valence band maximum (VBM) as functions of the c/a ratio for A_2WCl_6 ($\text{A} = \text{Rb}$ and Cs) using GGA-WC+U (top) and GGA-WC+U+SOC (bottom).

3.7. Hydrostatic strain and tetragonal deformation

The considerable influence of the lattice constant on the electronic and magnetic properties of the vacancy-ordered double perovskites compounds, which are used in thin films for spintronic applications, is a crucial aspect requiring special attention. Therefore, precise control of the growth of thin-film materials is primordial for practical applications, while tetragonal deformation, resulting from variations in in-plane and out-of-plane lattice constants, represents a major challenge during the growth process [63]. With this in mind, an in-depth study of the electronic and magnetic behavior of the studied materials, taking into account both volumetric and tetragonal deformation, proves essential for the examined compounds. The total, interstitial and atomic magnetic moments, as well as the positions of the CBM and VBM in the minority spin and spin-up channels with respect to the c/a ratio for the herein studied compounds, are shown in figure 12. According to GGA-WC+U calculations, we can observe that the Rb_2WCl_6 compound preserve its half-metallicity character in specific c/a ratio ranges, namely 0.7 to 1.5 with a total magnetic moment value of $2.0 \mu_B$. Half-metallicity is compromised by the intersection points of the spin-dn VBM with the Fermi energy (E_F) at c/a equal to 0.61 where the material behaves as a metal. In the interval from 1.1 to 1.4, the spin-up VBM lies exactly on the Fermi level leading to a ferromagnetic semiconductor nature of Rb_2WCl_6 compound. Beyond this value, VBM and CBM cross simultaneously with the Fermi level and the material regains its half-metallic character. For Cs_2WCl_6 , the half-metallicity character is observed between c/a values of 0.7 and 1.5 with a total magnetic moment of $2 \mu_B$. The same behavior is observed as Rb_2WCl_6 . Indeed, from 0.6 to 1.09 Cs_2WCl_6 acts as semiconductor, while beyond this value it adopts a half-metallic character where spin-up VBM and CBM intersect.

Calculations with GGA-WC+SOC provide a non-integer value for the total magnetic moment, nearly equal to $2.0 \mu_B$. This is observed in specific ranges of the c/a ratio, ranging from 0.7 to 1.5 for the two compounds. In addition, the ferromagnetic semiconductor nature of these compounds can be easily identified within this range. Below 0.7, the valence band maximum (VBM) crossing the Fermi level causes a transition to metallic character in the materials.

4. Conclusion

In summary, *ab initio* simulations based on the FP-LAPW method implemented in the Wien2k package were carried out to study the structural, electronic and magnetic properties of A_2WCl_6 ($A = Rb$ and Cs) vacancy-double perovskite compounds in the cubic phase (Fm-3m). The GGA-WC approach was used to optimize volumes which were found to be in agreement with the available experimental results. Calculations show that these compounds exhibit half-metallic nature. However, the use of the Hubbard correction had, as expected, induced a shift of the d states of W towards high energies while preserving the half-metallic character of the compounds.

Including spin-orbit coupling within GGA-WC+U calculations indicate that these compounds are semiconductors for both spin states. The density of states shows that W-d states contribute to the conduction band and the valence band is mainly occupied by the Cl-p states. According to the charge distribution analysis, the bond between W and Cl atoms in these compounds is covalent; while between Rb/Cs and Cl, the bond is ionic. The calculated total magnetic moments indicate that the A_2WCl_6 compounds are ferromagnetic semiconductors materials with non-integer magnetic moment, which is crucial in the field of spintronics. These results also incite to consider the SO coupling effect for magnetic materials.

Data availability statement

No research data.

Data availability

Not applicable.

Contributions

MT: writing-original draft, methodology and performed the computational simulations. MZ: supervision, formal analysis, writing-review and editing. Astaire, data processing. FT: writing-review and editing. MM: writing-review and editing. HB: writing-review and editing. KA: resource, and writing-review and editing.

ORCID iDs

Zoheir Akil  <https://orcid.org/0000-0001-8787-527X>

References

- [1] Dietl T 2010 A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides *Nature Mater* **9** 965–74
- [2] Bhatti S, Sbiaa R, Hirohata A, Ohno H, Fukami S and Piramanayagam SN 2017 Spintronics based random access memory: a review *Materials Today* **20** 530–48
- [3] Žutić I, Fabian J and Das Sarma S 2004 Spintronics: fundamentals and applications *Rev. Mod. Phys.* **76** 323–410
- [4] A Medvedkin G, Takayuki Ishibashi T I, Takao Nishi T N, Koji Hayata K H, Yoichi Hasegawa Y H and Katsuaki Sato K S 2000 Room Temperature Ferromagnetism in Novel Diluted Magnetic Semiconductor $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$ *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L949
- [5] Sarma SD 2001 Spintronics: a new class of device based on electron spin, rather than on charge, may yield the next generation of microelectronics *American Scientist* **89** 516–23
- [6] Ando K 2006 Seeking room-temperature ferromagnetic semiconductors *Science* **312** 1883–5
- [7] Pan H, Yi J B, Shen L, Wu R Q, Yang J H, Lin J Y, Feng Y P, Ding J, Van L H and Yin J H 2007 Room-temperature ferromagnetism in carbon-doped ZnO *Phys. Rev. Lett.* **99** 127201
- [8] Luitel H, Chettri P, Tiwari A and Sanyal D 2019 Experimental and first principle study of room temperature ferromagnetism in carbon-doped rutile TiO_2 *Materials Research Bulletin* **110** 13–7
- [9] Luitel H, Chakrabarti M, Sarkar A, Dechoudhury S, Bhowmick D, Naik V and Sanyal D 2018 *Ab-initio* calculation and experimental observation of room temperature ferromagnetism in 50 keV nitrogen implanted rutile TiO_2 *Mater. Res. Express* **5** 026104
- [10] Luitel H and Sanyal D 2017 *Ab initio* calculation of magnetic properties in B, Al, C, Si, N, P and As-doped rutile TiO_2 *Int. J. Mod. Phys. B* **31** 1750227
- [11] Luitel H, Roy S and Sanyal D 2018 *Ab-initio* calculation of the magnetic properties of P and As doped SnO_2 *Computational Condensed Matter* **14** 36–9
- [12] Luitel H and Sanyal D 2019 Ferromagnetism in p-block-element doped ZnO: an *ab-initio* approach *Computational Condensed Matter* **19** e00376
- [13] Luitel H, Roy S, Chakrabarti M, Chettri P, Tiwari A, Naik V and Sanyal D 2020 Room-temperature ferromagnetism in boron-doped oxides: a combined first-principle and experimental study *Philosophical Magazine Letters* **100** 141–53
- [14] Wang S, Pan L, Song J-J, Mi W, Zou J-J, Wang L and Zhang X 2015 Titanium-defected undoped anatase TiO_2 with p-type conductivity, room-temperature ferromagnetism, and remarkable photocatalytic performance *J. Am. Chem. Soc.* **137** 2975–83

- [15] Sanyal D, Chakrabarti M, Nath P, Sarkar A, Bhowmick D and Chakrabarti A 2014 Room temperature ferromagnetic ordering in 4 MeV Ar⁵⁺ irradiated TiO₂ *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 025001
- [16] Luitel H, Sarkar A, Chakrabarti M, Chattopadhyay S, Asokan K and Sanyal D 2016 Positron annihilation lifetime characterization of oxygen ion irradiated rutile TiO₂ *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **379** 215–8
- [17] Venkatesan M, Fitzgerald C B and Coey J M D 2004 Unexpected magnetism in a dielectric oxide *Nature* **430** 630–630
- [18] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J and Ferrand D 2000 Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors *Science* **287** 1019–22
- [19] Sharma P, Gupta A, Rao K V, Owens F J, Sharma R, Ahuja R, Guillein J M O, Johansson B and Gehring G A 2003 Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO *Nature Mater* **2** 673–7
- [20] Kittilstved K R, Norberg N S and Gamelin D R 2005 Chemical manipulation of high- T C ferromagnetism in ZnO diluted magnetic semiconductors *Phys. Rev. Lett.* **94** 147209
- [21] Sundaresan A, Bhargavi R, Rangarajan N, Siddesh U and Rao C N R 2006 Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides *Phys. Rev. B* **74** 161306
- [22] Sanyal D, Chakrabarti M, Roy T K and Chakrabarti A 2007 The origin of ferromagnetism and defect-magnetization correlation in nanocrystalline ZnO *Phys. Lett. A* **371** 482–5
- [23] Coey J M D 2005 Ferromagnetism *Solid State Sciences* **7** 660–7
- [24] Masrouf R, Hlil E K, Hamedoun M, Benyoussef A, Mounkachi O and El Moussaoui H 2014 Electronic and magnetic properties of MnAu nanoparticles *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **354** 159–62
- [25] Fang H, Raissa R, Abdu-Aguye M, Adjokatsé S, Blake G R, Even J and Loi M A 2015 Photophysics of organic–inorganic hybrid lead iodide perovskite single crystals *Adv Funct Materials* **25** 2378–85
- [26] Kobayashi K-I, Kimura T, Sawada H, Terakura K and Tokura Y 1998 Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure *Nature* **395** 677–80
- [27] Ravi S 2020 High Curie temperature and room temperature magnetoresistance in Pr₂FeCrO₆ material for spintronics applications *Materials Letters* **278** 128448
- [28] Ramdane O, Labidi M, Masrouf R, Labidi S, Ellouze M and Rehamnia R 2023 Study of structural, electronic, and magnetic properties of cubic and tetragonal Ba₂FeMoO₆ *J. Supercond. Nov. Magn.* **36** 373–87
- [29] Bessimou M and Masrouf R 2023 Magnetocaloric effect and magnetic properties of Dy₂CoMnO₆: Monte Carlo study *Philosophical Magazine* **103** 56–66
- [30] Maughan A E, Ganose A M, Bordelon M M, Miller E M, Scanlon D O and Neilson J R 2016 Defect tolerance to intolerance in the vacancy-ordered double perovskite semiconductors Cs₂SnI₆ and Cs₂TeI₆ *J. Am. Chem. Soc.* **138** 8453–64
- [31] Chang T, Wei Q, Zeng R, Cao S, Zhao J and Zou B 2021 Efficient energy transfer in Te⁴⁺-doped Cs₂ZrCl₆ vacancy-ordered perovskites and ultrahigh moisture stability via a-site Rb-alloying strategy *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 1829–37
- [32] Mahmood Q 2023 First-principles calculations to investigate role of 4d electrons spin (Mo/Tc) in half metallic ferromagnetism, and thermoelectric characteristics of Rb₂(Tc, Mo)X₆ (X = Cl, Br) *Ceram. Int.* **49** 25121–9
- [33] Mustafa G M, Hassan M, Aloufi N M, Saba S, Al-Qaisi S, Mahmood Q, Albalawi H, Bouzgarrou S, Somaily H H and Mera A 2022 Half metallic ferroamgnetism, and transport properties of vacancy ordered double perovskites Rb₂(Os/Ir)X₆ (X = Cl, Br) for spintronic applications *Ceram. Int.* **48** 23460–7
- [34] Ullah R, Ali M A, Murtaza G, Khan A and Mahmood A 2020 *Ab initio* study for the structural, electronic, magnetic, optical, and thermoelectric properties of K₂OSX₆ (X = Cl, Br) compounds *Int. J. Energy Res.* **44** 9035–49
- [35] Azmat Ali M, Murtaza G and Laref A 2020 Exploring ferromagnetic half-metallic nature of Cs₂NpBr₆ via spin polarized density functional theory* *Chinese Phys. B* **29** 066102
- [36] Radja K, Farah B L, Ibrahim A, Lamia D, Fatima I, Nabil B, Mohamed A, Al-Douri Y and El-Rehim A F A 2022 Investigation of structural, magneto-electronic, elastic, mechanical and thermoelectric properties of novel lead-free halide double perovskite Cs₂AgFeCl₆: First-principles calcuations *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **167** 110795
- [37] Gherriche A, Bouhemadou A, Al-Douri Y, Bin-Omran S, Khenata R and Hadi M A 2021 *Ab initio* exploration of the structural, elastic, electronic and optical properties of a new layered perovskite-type oxyfluoride: CsSrNb₂O₆F *Materials Science in Semiconductor Processing* **131** 105890
- [38] Alburaih H A, Nazir S, Noor N A, Laref A and Saad H-E M M 2024 Physical properties of vacancy-ordered double perovskites K₂TcZ₆ (Z = Cl, Br) for spintronics applications: DFT calculations *RSC Adv.* **14** 1822–32
- [39] Elder M, Fergusson J E, Gainsford G J, Hickford J H and Penfold B R 1967 Potassium pentachlorohydroxytechnate(IV) *J. Chem. Soc. A* 1423
- [40] Kohn W and Sham L J 1965 Self-consistent equations including exchange and correlation effects *Phys. Rev.* **140** A1133–8
- [41] Blaha P, Schwarz K, Sorantin P and Trickey S B 1990 Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems *Computer Physics Communications* **59** 399–415
- [42] Wu Z and Cohen R E 2006 More accurate generalized gradient approximation for solids *Phys. Rev. B* **73** 235116
- [43] Csonka G I, Perdew J P, Ruzsinszky A, Philipsen P H T, Lebegue S, Paier J, Vydrov O A and Ángyán J G 2009 Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids *Phys. Rev. B* **79** 155107
- [44] Anisimov V I, Zaanen J and Andersen O K 1991 Band theory and Mott insulators: Hubbard *U* instead of Stoner *I Phys. Rev. B* **44** 943–54
- [45] Hubbard J 1963 1963RSPSA. 276. 238H **276 Proc. R. Soc. London, Ser. A** 238
- [46] Blaha P, Schwarz K, Tran F, Laskowski R, Madsen G K H and Marks L D 2020 WIEN2k: an APW+lo program for calculating the properties of solids *J. Chem. Phys.* **152** 074101
- [47] Jiang H, Gómez-Abal R I, Li X-Z, Meisenbichler C, Ambrosch-Draxl C and Scheffler M 2013 FHI-gap: a code based on the all-electron augmented plane wave method *Computer Physics Communications* **184** 348–66
- [48] Akkerman Q A and Manna L 2020 What defines a halide perovskite? *ACS Energy Lett.* **5** 604–10
- [49] Zhao X-G, Yang D, Ren J-C, Sun Y, Xiao Z and Zhang L 2018 Rational design of halide double perovskites for optoelectronic applications *Joule* **2** 1662–73
- [50] Murnaghan F D 1944 The compressibility of media under extreme pressures *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **30** 244–7
- [51] Wang P, Xu W and Zheng Y-Q 2002 Crystal structure of dirubidium hexachlorotungstate (IV), Rb₂[WCl₆] *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **217** 301
- [52] Wang P, Xu W and Zheng Y-Q 2003 Crystal structure of dicaesium hexachlorotungstate (IV), Cs₂[WCl₆] *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **218** 25
- [53] Morgan E E, Kent G T, Zohar A, O’Dea A, Wu G, Cheetham A K and Seshadri R 2023 Hybrid and inorganic vacancy-ordered double perovskites A₂WCl₆ *Chem. Mater.* **35** 7032–8

- [54] Kervan N, Kervan S, Canko O, Atiş M and Taşkın F 2016 Half-metallic ferrimagnetism in the Mn₂NbAl full-Heusler compound: a first-principles study *J. Supercond. Nov. Magn.* **29** 187–92
- [55] Mouhat F and Coudert F-X 2014 Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems *Phys. Rev. B* **90** 224104
- [56] Voigt W 1928 *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig: Teubner) *Advances in Earth Science* **1** 1–978
- [57] Reuss A 1929 Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals *Z. Angew. Math. Mech* **9** 49–58
- [58] Hill R 1952 The elastic behaviour of a crystalline aggregate *Proc. Phys. Soc. A* **65** 349–54
- [59] Pugh S F 1954 XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **45** 823–43
- [60] Ledbetter H M 1976 Poisson's ratio for central-force polycrystals *Z. Naturforsch. A* **31** 1539–42
- [61] Giannozzi P et al 2009 QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502
- [62] Flemban T H, Zelai T, Mahmood Q, Devi A A S, Sajjad M, Alhossainy M H, Somaily H H, Mera A, Alharthi S and Amin M A 2022 Half-metallic ferromagnetism and thermoelectric properties of double perovskites Rb₂Z(Cl/Br)₆ (Z = Ta, W, Re) *Journal of Alloys and Compounds* **894** 162313
- [63] Wang X T, Lin T T, Rozale H, Dai X F and Liu G D 2016 Robust half-metallic properties in inverse Heusler alloys composed of 4d transition metal elements: Zr₂RhZ (Z = Al, Ga, In) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **402** 190–5

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Dr. Tahar Moulay Saïda
Faculté des Sciences



Département de physique
Comité de formation Doctorale 3^{ème} cycle
Physique

جامعة د. مولاي الطاهر سعيدة
كلية العلوم
قسم الفيزياء
لجنة تكوين دكتوراه الطور الثالث
فيزياء

Attestation de Participation 12^{ème} Journée Doctorale de Physique 18 juin 2022

Je soussigné **Pr. EL KEURTI Mohammed**, président de la 12^{ème} journée doctorale de physique, atteste que :

M. TOUATI Mourad

A participé à la 12^{ème} journée doctorale de physique avec une communication Orale intitulée :

Etude théorique des propriétés structurales et électroniques des doubles pérovskites lacunaires ordonnées

Co-auteurs : **M. AKIL Zoheir, M. ZEMOULI Mostefa et M. AMARA Kadda**

Lieu de la journée doctorale : Faculté des sciences (Campus Eriad ex INES) Saïda-Algérie.

Fait à Saïda le 18 juin 2022

Président de la journée doctorale



Pr. EL KEURTI Mohammed

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique,
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Université Dr. Tahar Moulay Saïda
Faculté des Sciences
Département de physique
Comité de formation Doctorale 3^{ème} cycle
Physique



جامعة د. مولاي الطاهر سعيدة
كلية العلوم
قسم الفيزياء
لجنة تكوين دكتوراه الطور الثالث
فيزياء

Attestation de Participation 11^{ème} Journée Doctorale de Physique 21 décembre 2019

Je soussigné M. ZEMOULI Mostefa, Maître de conférences A à l'Université T. Moulay de Saïda, atteste que :

M. Mourad Touati

Co-auteur : Boumediene LASRI

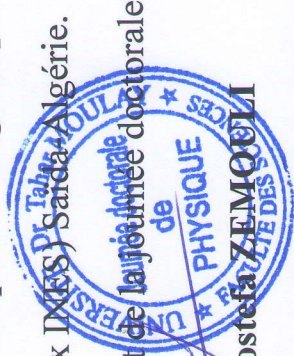
A participé à la 11^{ème} journée doctorale de physique avec une communication Orale intitulée :

Etude théorique de l'effet de substitution des impuretés d sur les propriétés électroniques et magnétiques de GaSb

Lieu de la journée doctorale : Faculté des sciences (Salle de conférences Campus Eriad ex IXES) Saïda-Algérie.

Fait à Saïda, le 21 décembre 2019

Président de la journée doctorale



M. Mostefa ZEMOULI

دراسة الخواص الفيزيائية لمركبات بيروفسكايت الجوبية المزدوجة المرتبة

ملخص البحث : تم دراسة الخواص التركيبية والمرنة والإلكترونية والمغناطيسية لمركبات البيروفسكايت المزدوج المرتب الشاغرة (Cs, A_2WCl_6) ($A = Rb$) في إطار طريقة الموجات المستوية المعززة الخطية كاملة الإمكانات (FP-LAPW). تم فحص الخصائص الهيكلية في طور المكعب وهي متوافقة مع النتائج التجريبية المتاحة. تكون المواد أكثر استقراراً في الطور المغناطيسي الحديدي. كما تم التحقق من الاستقرار الميكانيكي والديناميكي والحراري. حُسبت الخواص الإلكترونية والمغناطيسية أولاً باستخدام تقريب GGA-WC، ووجد أن المواد المدروسة نصف فلزية. بما في ذلك تصحيح هوبارد (U)، تتحرك حالات W-d نحو طاقة أعلى لتوسيع فجوة النطاق في قناة الدوران لأسفل. تمت إضافة اقتران المدار الدوراني (SOC) إلى GGA-WC+U الذي يكشف أن هذه المركبات تتصرف كأشباه موصلات في كلتا القناتين الدورانيتين. أظهرت كثافة الحالات أن نطاق التكافؤ يتميز بشكل أساسي بحالات W-d مع حالات Cl-p بينما تهيمن على نطاق التوصيل حالات W-d و (Cs/Rb)-d. تُظهر الخصائص المحسوبة الطبيعية المغناطيسية الحديدية شبه الموصلة التي تعتبر عاملاً ضرورياً في تطبيقات الإلكترونيات المغناطيسية.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكايت المزدوج الشاغر، GGA-WC+U+SO؛ موصل مغناطيسي حديدي؛ لحظات مغناطيسية

Etude des propriétés physiques de composés de type double-pérovskite lacunaire ordonné

Résumé : Les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés pérovskites doubles ordonnés par vacance A_2WCl_6 ($A = Rb, Cs$) ont été étudiées dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW). Les propriétés structurales dans la phase cubique ont été examinées et sont cohérentes avec les résultats expérimentaux disponibles. Les matériaux sont plus stables dans la phase ferromagnétique.

La stabilité mécanique, dynamique et thermodynamique a également été vérifiée. Les propriétés électroniques et magnétiques ont d'abord été calculées par l'approximation GGA-WC, et les matériaux étudiés se sont avérés être semi-métalliques. En incluant la correction de Hubbard (U), les états W-d se déplacent vers une énergie plus élevée, élargissant la bande interdite dans le canal de spin-down.

Le couplage spin-orbite (SOC) a été ajouté à GGA-WC+U, ce qui révèle que ces composés se comportent comme des semi-conducteurs dans les deux canaux de spin.

La densité d'états a montré que la bande de valence est principalement caractérisée par les états W-d et Cl-p, tandis que la bande de conduction est dominée par les états W-d et (Cs/Rb)-d. Les propriétés calculées présentent une nature ferromagnétique semi-conductrice qui est considérée comme un facteur nécessaire dans les applications spintroniques.

Mots clés : perovskites doubles ordonnées par vacance ; GGA-WC+U+SO ; semi-conducteur ferromagnétique ; Moments magnétiques.

Study of the physical properties of ordered lacunar double-perovskite compounds

Abstract : The structural, elastic, electronic, and magnetic properties of the vacancy ordered double perovskite compounds A_2WCl_6 ($A = Rb, Cs$) have been investigated within the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method. The structural properties in the cubic phase were examined and are consistent with the available experimental results. The materials are more stable in the ferromagnetic phase. The mechanical, dynamical and the thermodynamical stability have also been verified. The electronic and magnetic properties were first calculated by GGA-WC approximation, the studied materials are found to be half-metallic. Including Hubbard correction (U), the W-d states move towards higher energy enlarging the band gap in the spin-down channel. The spin-orbit Coupling (SOC) was added to GGA-WC+U which reveal that these compounds behave as semiconductors in both spin channels. The density of states showed that the valence band is mainly characterized by the W-d together with Cl-p states while the conduction band is dominated by W-d and (Cs/Rb)-d states. The calculated properties present semiconducting ferromagnetic nature that is considered as necessary factor in spintronics applications.

Keywords: vacancy-ordered double perovskites; GGA-WC+U+SO; ferromagnetic semiconductor; Magnetic moments.