



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GPM/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADIMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

**Etude des Propriétés Structurales, Electroniques, Magnétiques et
Thermodynamiques de l'oxyde de pérovskite NdGaO_3**

Présenté par

1- REKRIS Bouchra.

2- SOUDANI Linda.

Soutenu le 28/06/ 2021 devant le jury composé de :

Président :	Pr. Z. Aziz	Université de Mostaganem
Examinatrice :	Dr S. Cherid	Université de Mostaganem
Examinatrice :	Dr A. Besbes	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Dr S. Terkhi	Université de Mostaganem
Invité :	M ^{me} H. Smail	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2020/2021



****Remerciement****

Par les premières lignes, j'éprouve une immense gratitude et une reconnaissance infinie à l'égard d'ALLAH créateur des Cieux et de la Terre. On souhaite adresser nos remerciements distingués et toute nos gratitude aux personnes qui ont contribué et aidé à la réalisation de ce travail de fin de master.

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement Docteur Terkhi Sabria, pour avoir accepté de superviser ce travail, pour nous avoir prodigués ses conseils et avoir accompagnés nos réflexions. Je tiens également à exprimer toute nos reconnaissances pour son soutien indéfectible depuis le début de ce projet, son éclairage avisé à propos de notre sujet de mémoire nous a été précieux. On exprime toute notre gratitude pour son soutien et leur collaboration tout au long de notre stage.

J'exprime ma reconnaissance bien évidemment au professeur AZIZ.Z, madame Cherid.S, Besbes.A et Smail.H d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des interlocuteurs rencontrés tout au long de l'élaboration de ce travail, qui pour des raisons d'anonymat, resteront dans l'ombre. Leur accueil a été chaleureux. Chacun a pris le temps de répondre à nos questions et de lever nos interrogations permettant ainsi à notre mémoire d'arriver à terme. On les remercie également pour avoir partagé de nombreuses références essentielles pour notre recherche, mais aussi pour leurs conseils très précieux.

Enfin, je remercie ma famille, et tout particulièrement ma mère, pour sa patience tout au long de ces cinq dernières années d'études, et son soutien sans faille dans la réalisation de notre projet professionnel qui est de devenir ingénieur.



Dédicace

A nos chers parents, pour tous leurs sacrifices, leurs amour, leurs tendresse, leurs soutien et leurs prières tout au long de nos études,

A nos chères sœurs et frères pour leurs encouragements permanents, et leurs soutien moral, pour leurs appui et leurs encouragement,

A toute la famille pour leur soutien tout au long de notre parcours universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible,

Merci d'être toujours là pour nous.

SOUDANI Linda

REKRIS Bouchra



Sommaire

Introduction	
Générale.....	1
Références.....	3
Chapitre1 : Généralités sur les composés pérovskites	
I . Introduction.....	4
II. Description de la structure pérovskite.....	5
III. Les types de structure pérovskite.....	5
III.1 Les pérovskites simples.....	5
III.2 Les pérovskites complexes.....	6
IV. Utilisation des pérovskites.....	6
▪ Les oxydes magnétiques.....	7
▪ Les composés ferroélectriques.....	7
▪ Les composés anti-ferroélectriques.....	7
▪ Les composés pyroélectricité.....	7
▪ Les oxydes piézoélectriques.....	7
▪ Les composants isolant à grand gap.....	7
▪ Les oxydes supraconducteurs.....	7
▪ Les principaux axes de la spintronique.....	8
V. Les défauts dans les structures pérovskites.....	9
VI. Conditions de stabilité de la structure pérovskite.....	9
VI.1 Facteur de tolérance.....	9
VI.2 L'ionicité des liaisons anions-cations.....	10
VI.3 Rapport V_A/V_B	10
VI. Structure Cristalline Des matériaux Pérovskites.....	10
VII. Classification Des matériaux Pérovskites.....	11
VII.1 Matériaux conducteurs.....	11
VII.2 Matériaux isolants.....	12
VII.3 Matériaux semi-conducteurs.....	12
X. Conclusion.....	13
Références.....	13

Chapitre2: Méthode de calcul

I . Introduction.....	14
II. L'équation de Schrödinger.....	14
III. La théorie de la fonctionnelle de la Densité.....	14
III.1 Densité Electronique.....	15
III.1.1 Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn	15
III.1.2 Les équations de kohn-sham.....	16
IV. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation.....	17
IV.1 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	17
IV.2 L'approximation GGA+ U	18
IV.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	18
V. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	19
V.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	19
VI. Description et l'utilisation du code Wien2k	20
VI.1 Insérer les paramètres importants	21
VI.2 Initialisation.....	21
VII. Conclusion.....	22
Références.....	24

Chapitre3 : Résultats et discussion

I. Introduction.....	25
II. Détail de calcul.....	25
III. Résultats et discussions... ..	26
III.1 Propriétés structurales	26
III.2 Propriétés électroniques	28
III.2.1 Structure de bande.....	28
III.2.2. Densité d'états.....	30
IV. Propriétés magnétiques	31
V. Propriétés thermodynamiques.....	32
V.1 Le Volume	32
V.2 Module de compressibilité.....	33
V.3 Température de Debye.....	34
V.4 Capacité calorifique à volume constante C_V	35

V.5 Chaleur spécifique à pression constante (C_p)	36
V.6 Coefficient d'expansion thermique	37
V.7 Entropie.....	38
Références.....	39
Conclusion générale	40

Liste des tableaux

<i>Tableau I.1.</i> Quelques exemples sur les matériaux semi-conducteurs.....	12
<i>Tableau III.2.</i> Les paramètres structurales a , B , B' de l'oxyde de pérovskite NdGaO_3 en utilisant les approximations GGA et GGA+U.....	28
<i>Tableau III.3.</i> Ecart énergétique calculé $E_g(\text{eV})$, direction et état physique de NdGaO_3	30
<i>Tableau III.4.</i> Moments magnétiques partiels, totaux et interstitiel pour NdGaO_3 , en utilisant les approximations GGA, GGA+U et GGA-mBJ.....	34

Liste des figures

Figure I.1 La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO_3)+cristal.....	4
Figure I.2 La représentation des structures de la pérovskite idéale	5
Figure I.3 Une structure d'une pérovskite simple	5
Figure I.4 Structure d'une pérovskite complexe	6
Figure I.5 Le tableau périodique.....	11
FigureII.1 L'organisme des programmes dans le code wien2k.....	23
FigureIII.1 Structure de NdGaO_3	26
FigureIII.2 Variation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant GGA dans différent état énergétiques ferromagnétique(FM) de GGA et de GGA+U	26
FigureIII.3 Structure de bandes électroniques de matériau NdGaO_3 calculées à 0 GPa avec les approximations GGA, GGA+U et la GGA-mBJ.....	29
Figure III.4 Calcul de la densité d'états totale et partielle de NdGaO_3 en utilisant les approximations GGA, GGA+U et GGA-mBJ.....	30
FigureIII.5 Le volume de NdGaO_3 en fonction de température à différentes pressions 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa	33
FigureIII.6 Variation du module de compressibilité B de NdGaO_3 en fonction de la température à différentes pressions 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa	34
Figure III.7 Variation de la température de Debye de NdGaO_3 en fonction de la température à différent pressions 0, 5, 10, 15,20 et 25 GPa	35
Figure III.8 Changement de la capacité calorifique à volume constante de NdGaO_3 en fonction de l'énergie à différentes pressions 0, 5, 10, 15,20 et 25 GPa	36
Figure III.9 Changement de la chaleur spécifique à volume constante de NdGaO_3 en fonction de la température à différentes pressions 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa	37
Figure III.10 Variation du coefficient d'expansion thermique de NdGaO_3 en fonction de la température à différentes pressions 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa.....	38
Figure III.11 Changement de l'entropie S de NdGaO_3 en fonction de la température à 0, 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa.....	38

Introduction Générale

Le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux ^[1], il dépend aussi du développement de nouveaux matériaux et des techniques de traitement. Depuis l'avènement de la mécanique quantique, on sait décrire théoriquement les propriétés de la matière qui dépendent des lois, qui gouvernent les interactions entre les différentes particules qui la composent, le nombre de particule en interaction est plus élevé dans un système, mais dans la pratique, beaucoup d'insuffisances restent à combler. Les théoriciens de la mécanique quantique se sont rendus compte, cependant qu'il était mathématiquement peu pratique de travailler avec les expressions de l'énergie potentielle totale de toute les particules qui se trouvent à l'intérieur du solide. La science des matériaux joue un rôle très important dans la recherche scientifique et le développement technologique qui embrasse les différents secteurs industriels. Le développement dans les simulations informatiques a favorisé d'intéressantes études dans le domaine de la matière condensée. Par exemple, il est maintenant possible d'expliquer et de prévoir les propriétés des solides dont les expérimentations étaient impossibles. Les matériaux possédants une structure pérovskite suscitent depuis plus de deux décennies un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques.

Les oxydes pérovskites de structure ABO_3 où A est un métal alcalin ou un alcalin terreux et B est un métal de transition forment actuellement une nouvelle classe des matériaux prometteuse. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant les propriétés physiques recherchées pour des applications technologiques ciblées comme la ferroélectricité, l'antiferromagnétisme, la semi-conductivité. La famille des pérovskites de manganèse, a été le sujet d'intenses recherches au cours des deux dernières décennies. Si les raisons d'un tel engouement sont multiples, la cause principale est la découverte dans ces systèmes en 1994 par Jin de la magnéto-résistance colossale, dont l'application technologique est envisagée dans le domaine du stockage de l'information (mémoires magnétiques et têtes de lectures) ou de l'élaboration de composants électriques (coupe -circuits réversibles en température), et dont la compréhension reste un défi pour la recherche fondamentale ^[2]. Les pérovskites en phase cubique ouvert la voie à l'exploration de nouveaux matériaux fonctionnels appliqués dans de nouveaux dispositifs technologiques ^[3].

Dans cette étude les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde de pérovskite NdGaO_3 en phase cubique sont étudiées en utilisant trois approximations, le gradient généralisée de Perdew, Burke et Ernzerh of (GGA), GGA+U où U est le paramètre d'interaction de Hubbard et GGA plus Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (GGA-mBJ) via le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres de corrélation, la répulsion de coulomb(U) et l'échange de règles de hund (J) sont utilisés pour ajuster la répulsion de coulomb des électrons $4f$ hautement localisés des atomes Nd.

Pour mener à bien cette étude, on a divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre de notre mémoire sera consacré à une brève description des idées fondamentales pour décrire et interpréter les propriétés physiques et structurales des oxydes pérovskites. La description de la structure cristallographique pérovskite sera d'abord abordée, pour ensuite exposer le champ cristallin dans les structures octaédriques, et on terminera ce chapitre par une exposition de différentes classes et applications des pérovskites et son utilisation.

Dans le deuxième chapitre, on expose les méthodes de calculs utilisées, en l'occurrence la théorie de la fonctionnelle de densité et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémenté dans le code de calcul Wien2k.

Dans le troisième chapitre on présente en détail les calculs effectués ainsi que les résultats obtenus telles que les propriétés structurales (énergie minimale, paramètre de réseau ...), électroniques (structure des bandes, densité d'états électronique), magnétiques et thermodynamique de NdGaO_3 réalisé à l'aide du code Wien2k

Enfin, On terminera notre travail par une conclusion générale et des perspectives.

Références

^[1] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)

^[2] K. HACINI, Etude des propriétés structurales et électroniques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}BxSySe_1-y$ par la méthode FP-LAPW, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba (2012).

^[3] K. Sahraoui, Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type $BaTiO_3-CaTiO_3$, These de magister, Université Mentouri Constantine (2008).

I. Introduction

La pérovskite a une place privilégiée en chimie du solide, tant par l'éventail de ces applications techniques que par son intérêt fondamental, dont le nom dérive d'un minéral naturel le titane de calcium (CaTiO_3) et elle est devenue le nom générique des cristaux ABO_3 possédant la même structure mère. Le but porté aux oxydes de cette structure résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B, cette modification des éléments entraîne un changement des propriétés du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (demi-métallicité, semi-conductivité, conductivité ionique) en fonction de la nature chimique et électronique des deux atomes A et B.

La formule chimique générale de ce minéral est ABX_3 ou A et B sont deux cations de rayons ioniques très différents (les atomes A sont plus grand que les atomes B) et X un anion (généralement O^{-2} , S^{-2}).

De nombreux chercheurs ont contribué dans le perfectionnement des méthodes de calcul et dans le développement des technologies de l'information, c'est pour cela y'avait beaucoup de participation dans l'étude des différents propriétés physico-chimiques (propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, thermodynamiques, optique ...etc.) des matériaux formés d'alliages binaires, ternaires, quaternaires non pas juste pour les pérovskites mais aussi pour les familles des matériaux tels que les heusleurs, spinelles, clusters...etc., seulement à partir de leurs constituants microscopiques et les interactions entre particules qui les composent. En utilisant des approches provenant des lois fondamentales de la mécanique quantique, de l'électromagnétisme et de la physique statistique, Ces méthodes de calcul aident à établir un lien formel entre la structure à l'échelle atomique et les propriétés macroscopiques.



Figure I.1. La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO_3)+cristal.

II. Description de la structure pérovskite

En 1830, le géologue Gustav Rose qui a été le premier à étudier ce composé naturel la pérovskite, du nom du minéralogiste russe L. A. Perovski^[1] est une structure cristalline commune à de nombreux oxydes, qui prennent la forme ABO_3 , qui est littérairement l'idéale, elle est décrite dans le groupe d'espace $pm\bar{3}m$, une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation B se trouve dans un environnement octaédrique^[1], les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, et au centre de polyèdre se trouve le cation A de 12 oxygènes reliés par des faces carrées. (Voir la figure I.2)

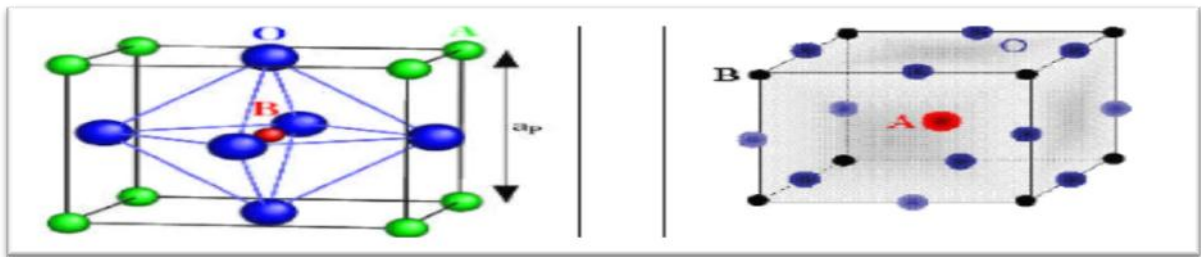


Figure I.2. La représentation des structures de la pérovskite idéale.

III. Les types de structure pérovskite

La structure très particulière des pérovskites est à l'origine de nombreuses recherches dans des domaines variés de la physique et leurs applications elle connaît deux types suivant l'occupation des sites A et B^[2].

III.1 Les pérovskites simples

Elles sont distinguées par un seul type d'atome $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$ (Voir figure I.3)

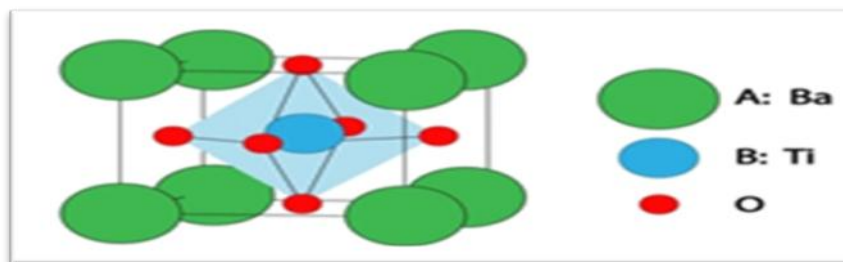


Figure I.3. Une structure d'une pérovskite simple.

III.2 Les pérovskites complexes

Dont deux types d'atomes occupent l'un des deux sites A et B, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ ^[3]. (Voir figure I.4)

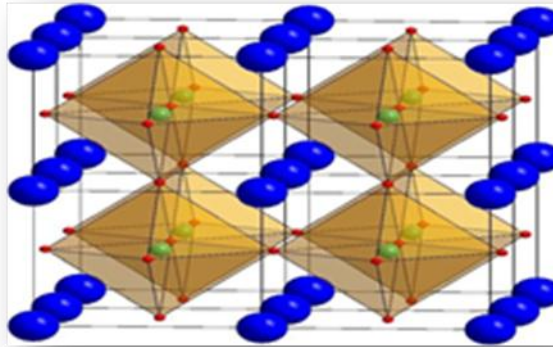


Figure I.4. Structure d'une pérovskite complexe.

IV. Utilisation des pérovskites

La pérovskite est l'un des matériaux prometteurs du moment et pourrait remplacer le silicium des panneaux solaires. La pérovskite peut être déposée en solution, cela permet la réalisation des cellules photovoltaïques de grandes surfaces.

Les pérovskites trouvent une large application dans l'industrie pour satisfaire les besoins pratiques dans notre vie. Au Japon, un train à sustentation magnétique et des câbles électriques de réseaux de distribution urbains utilisent déjà les propriétés supraconductrices des pérovskites. En effet, ces matériaux sont étudiés d'une manière intensive, en raison de leur forte permittivité diélectrique, de leur coefficient piézoélectrique élevé, de leur ferroélectricité, de leur semi-conductivité, de leur activité catalytique, de leur thermoélectricité et le plus important, de leur faible coût. A l'heure actuelle, les matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et très importants en raison de leur forte puissance d'oxydation, de leur non toxicité et à long terme de stabilité contre la photo corrosion^[4]. Grâce à leurs propriétés extraordinaires, ces matériaux deviennent très prometteurs et jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications technologiques comme pile à combustible solide, électrolyte solide, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, électro-optique, guides d'ondes, fréquences laser et cellules de mémoire de haute capacité^[5], capteurs d'oxygène à haute température et condensateurs de haute tension (High-voltage capacité)^[6]. En particulier, à partir de

leurs propriétés, on peut regrouper les domaines d'application des matériaux pérovskites de la manière suivante :

- **Les oxydes magnétiques**

Ces matériaux sont principalement à base de manganèse qui récemment ont montrés une magnétorésistance colossale. Diverses applications de cette propriété étonnante sont envisagées, en rapport principalement avec les technologies de stockage magnétique.

- **Les composés ferroélectriques**

Sont utilisés pour le stockage de données comme des mémoires non volatiles, mémoires à accès aléatoire (DRAM) et aussi comme des doubleurs de fréquences (utilisant les propriétés optiques non linéaires de ces matériaux), condensateurs, filtres ultrasonores, transducteurs ultrasonores et diodes optiques

- **Les composés anti-ferroélectriques**

Présentent, quant à eux, un intérêt pour le stockage d'énergie ^[7], transducteurs et dans les condensateurs de stockage d'énergie

- **Les composés pyroélectricité**

Sont utilisés essentiellement pour les détecteurs thermiques.

- **Les oxydes piézoélectriques**

Sont utilisées dans l'industrie comme capteur de pression, dispositif à ondes acoustiques de surface, horloges, injecteur à commande piézoélectrique en automobile, nano-manipulateur. De nombreux matériaux pérovskites sont piézoélectriques, par exemple, KNbO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$.

- **Les composants isolant à grand gap**

Ce type de matériaux est utilisé dans la réalisation des condensateurs pour le stockage d'énergie.

- **Les oxydes supraconducteurs**

Cette qualité de matériaux a un grand espoir dans divers domaine de l'industrie, mais malheureusement ce n'est que récemment que les critères requis pour le démarrage d'une utilisation industrielle ont pu être remplis.

Ces structures pérovskite sont donc des candidats prometteurs dans le développement de nouveaux matériaux pour répondre au besoin de nouveau marché de l'électronique moderne; toutefois avec certaines limitations tel que des courants de fuite élevés, une forte dépendance de la température et de la tension appliquée pour la capacité électronique, une température d'élaboration élevée, généralement supérieure à 400 °C, quelle que soit la technique de dépôt.

- **Les principaux axes de la spintronique**

La spintronique est basée essentiellement sur quatre principes, qui sont les suivants^[13]:

- ✓ **L'asymétrie de spin des porteurs du courant**

Dans un matériau magnétique, il existe une différence entre le nombre d'électrons de spin Up et de spin down qui engendrera par conséquent un moment magnétique macroscopique non nul. Contrairement aux cas du matériau non magnétique, le nombre d'électrons de spin Up et de spin down est le même.

- ✓ **L'approximation de Mott**

Dans les métaux, le mouvement des électrons est ralenti par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts et aux excitations collectives, c'est l'origine de la résistance électrique. En première approximation, le spin des électrons est conservé. Donc, les deux espèces électroniques (électrons de spin Up et de spin down) conduisent le courant en parallèle.

- ✓ **La diffusion dépendante du spin**

Dans un métal magnétique, puisque le nombre d'électrons est différent pour les électrons de spin up et de spin down, la probabilité de diffusion va être différente selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle ou antiparallèle par rapport à l'aimantation macroscopique locale.

- ✓ **L'effet d'accumulation de spin**

Lors de l'injection du courant d'un matériau magnétique (nombre d'électrons; spin Up \neq spin Down) vers un matériau non magnétique (nombre d'électrons;

spin Up=spin down), un désaccord apparaît à l'interface. Ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement. Cependant puisque la probabilité de diffusion avec renversement du spin est faible, la longueur de transition, appelée longueur de diffusion de spin, est importante.

V. Les défauts dans les structures pérovskites

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Ils existent différents types de défauts dans les structures pérovskites, la formation de lacunes cationiques sur les sites A et B ou anioniques peut causer un défaut dit ponctuel comme la non-stœchiométrie, et la browmillierite de formules $A_2B_2O_5$ est considérée comme une pérovskite anioniquement incomplète avec un sixième de ses anions oxygènes manquants ^[11].

VI. Conditions de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la pérovskite dépend de la nature des liaisons, la pérovskite de type covalente est moins stable que la pérovskite ionique, elle dépend aussi de la polarisabilité des ions du réseau, la structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique ^[8], Il Ya trois paramètres principaux qui contrôlent la stabilité de la structure pérovskite :

VI.1 Facteur de tolérance

Le facteur de tolérance de Goldschmidt(t) permet d'avoir idée sur la stabilité de la structure pérovskite en fonctions des rayons ioniques Goldschmidt en 1927 a défini ainsi un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance « t ». La taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille de pérovskite stable et pour l'existence ou non de distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. Considérons le maillage pérovskite idéal (cubique). Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle d'isocèle, la longueur du côté est $r_b + r_o$ et celle de l'hypoténuse $r_a + r_o$ (r est le rayon de chaque ion).

VI.2 L'iconicité des liaisons anions-cations

Le deuxième paramètre qui définit un critère de stabilité est l'iconicité des liaisons anion-cation. Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling^[9]. Ou ils sont respectivement montre une différence d'électronégativité entre A et O, B et O. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique.

VI.3 Rapport V_A/V_B

On peut également citer le rapport V_A/V_B qui est défini par le rapport du volume du polyèdre du cation A(V_A) à celui du cation B(V_B) est exactement de 5^[10]. Ce rapport est une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite. Plus il est petit plus la distorsion de structure est grande à titre exemple, citons le cas de $SrTiO_3$ dont la structure est proche de la structure idéale décrite ci-dessus :

$$a_p=3,905 \text{ \AA}, V_A=49,623(A3), V_B=9,925(A3), t=1,002 \text{ et } V_A/V_B=4,9998.$$

VI. Structure Cristalline Des matériaux Pérovskites

La structure pérovskite ABX_3 est constituée d'un enchainement tridimensionnel d'octaèdres BX_6 connectés par les sommets tandis que le cation A est entouré de 12 atomes X. Elle est souvent cubique avec un paramètre de maille de l'ordre d' $a_0 \approx 3.9 \text{ \AA}$ (a) et qui appartient au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (groupe spatial n° 221 dans les tables cristallographiques internationales). Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABX_3 avec A^[11], un cation de grand rayon ionique, il appartient généralement à la série des terres rares ou des alcalino-terreux (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12). B, un cation de rayon ionique plus faible, il est généralement un métal de transition ou un métal noble (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination 6). X est l'ion d'oxygène ou halogène, possédant dans

cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B). (Voir la figure I.5).

Le tableau périodique des éléments est présenté avec une légende de classification et des informations de base pour chaque élément.

Légende de classification :

- Métaux alcalins
- Métaux alcalino-terreux
- Métaux de transition
- Métaux pauvres
- Lanthanides
- Actinides
- Métalloïdes
- Non-métaux
- Halogènes
- Gaz rares

Informations de base pour un élément :

- Symbole (Sym)
- Nombre atomique (n°)
- Nom
- Masse atomique
- État de la matière (Solide, Liquide, Gazeux, Inconnu)

Figure I.5. Le tableau périodique

VII. Classification Des matériaux Pérovskites

Les matériaux pérovskites prennent une place de plus en plus importante et selon la façon dont ces bandes électroniques sont réparties, il est possible de différencier trois types de matériaux : les isolants, les conducteurs (métaux) les semi-conducteurs et les demi-métaux :

VII.1 Matériaux conducteurs

Les matériaux conducteurs sont des matériaux qui conduisent aisément le courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément comme le cuivre, l'argent, et l'or, ces éléments étant caractérisés par des atomes ayant un seul électron de valence, faiblement lié à l'atome. Ces électrons de valence peuvent facilement se détacher de leurs atomes respectifs et devenir des électrons libres, peuvent facilement se détacher de leurs atomes respectifs et devenir des électrons libres. Par conséquent, un matériau conducteur possède beaucoup d'électrons libres qui se déplacent tous dans la même direction et qui engendrent le courant.

VIII.2 Matériaux isolants

Ce sont des matériaux qui ne conduisent pas le courant électrique sous des conditions normales. La plupart des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments, contrairement aux conducteurs. Les électrons de valence sont solidement rattachés aux atomes, laissant très peu d'électrons libres se déplacer dans un isolant.

VIII.3 Matériaux semi-conducteurs

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques particulières. Ces derniers sont intermédiaires entre les métaux et les isolants dont la résistivité varie de 10³ à 10⁴ Ωcm. La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencé au début du 19^{ème} siècle, dans un semi-conducteurs il existe deux types de conduction, la conduction par électrons et la conduction par trou ^[12]. Dans le Tableau (I.1), nous présentons quelques exemples sur les matériaux semi-conducteurs en fonction des éléments qui les constituent et de la position de ces éléments dans le tableau périodique (Mendeleïev).

Tableau I.1. Quelques exemples sur les matériaux semi-conducteurs.

Colonne		Semi-conducteur
IV		Ge, Si
III-V	Binaire	GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP
	Ternaire	Al _x Ga _{1-x} As
	Quatrenaire	Al _x Ga _{1-x} As _y P _{1-y}
II-VI	Binaire	CdS, HgTe, CdTe
	Ternaire	Cd _x Hg _{1-x} Te

X. Conclusion

Nous avons parlé dans ce chapitre de la structure pérovskite et de ces types, ainsi que l'utilisation des pérovskites et ces défauts, la condition de stabilité de la structure et aussi la structure cristalline des matériaux pérovskites, et puis ça classification. Aussi ce chapitre constitue une introduction aux principes généraux de la pérovskite. A la fin, nous avons fait une brève description du code de calcul Wien2k que nous avons utilisé pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et thermodynamiques de notre matériau.

Références

- [1] Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo, *Materials Research*, 13 (3) 385(2010).
- [2] K. Momma and F. Izumi, « *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data* », *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
- [3] A Aydi, Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3$ (M=Ba,a), thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2005).
- [4] N. Serpone, E. Pellizzetti, *Photocatalysis: Fundamental and Applications*, Wiley Publisher, p. 1(1989).
- [5] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 69(1995).
- [6] V.E. Henrick, P.A. Cox, *the Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, New York, (1994).
- [7] O. Auciello, J.F. Scott, R. Ramesh, *Phys. Today* 51 (7) 22(1998).
- [8] S. Lin, Z. Xiu, J. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu, G. Feng, *J. Alloy. Compd.* 457 L12(2008).
- [9] E. Mete, R. Shaltaf, S. Ellialtuglu, *Phys. Rev. B* 68 035119(2003).
- [10] V.M. Longo, L.S. Cavalcante, A.T. de Figueiredo, L.P. Santos, E. Longo, J.A. Varela, J.R. Sambrano, C.A. Paskocimas, F.S. De Vicente, A.C. Hernandes, *Appl. Phys. Lett.* 90 091906(2007).
- [11] AMISI Safari, thèse de doctorat « *Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite* », Université de Liège, Faculté des Sciences, Mardi, 12 Novembre (2013).
- [12] D.M. Smyth, *Annu. Rev. Mater. Sci.* ;15329(1985).

I. Introduction

L'évolution de la technologie des ordinateurs à permis l'essor et le développement des techniques de chimie quantique avancées pour le calcul et la modélisation des propriétés physico-chimiques des matériaux. Selon l'approche adoptée, nous parlerons de méthode ab-initio (non empiriques). L'objectif commun à toutes les techniques est de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système comprenant N atomes et N électrons. Il s'agit d'un problème multi-corps qui n'est résolu que moyennant un certain nombre d'approximations. Dans ce deuxième chapitre, nous allons exposer des principales méthodes des calculs existantes pour la simulation des propriétés de différents matériaux solides, ainsi que celle implémentée dans le code que nous utilisons. Les avantages et inconvénients de chacune seront également présentés.

II. L'équation de Schrödinger

Dans le cas stationnaire indépendant du temps peut s'écrire comme suit :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système étudié, Ψ est la fonction propre du système, E représente l'énergie totale associée à ce même système. L'opérateur Hamiltonien non relativiste total (traitement non relativiste de l'énergie cinétique) d'un cristal est la somme de cinq termes (opérateurs décrivant l'énergie cinétique T et l'ensemble des interactions coulombiennes V) ^[1]. Pour un système chimique donné, le Hamiltonien total du système est un opérateur qui s'écrit sous la forme suivant :

$$\hat{H}_{Total} = \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-s} + \hat{V}_{s-s} + \hat{T}_s \quad (\text{II.2})$$

III. La théorie de la fonctionnelle de la Densité

Les effets de corrélation électronique qui nécessite la prise en compte, l'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire. Tout particulièrement si celui-ci contient des métaux. Les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourds et limitantes quant à la taille de système étudiés. la théorie

de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functionnal Theory) pour de l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes post HF.

III.1 Densité Electronique

Lors de ce chapitre, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle^[2], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (X, Y, Z) de l'espace. Cette quantité annule à l'infini et vaut N - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

III.1.1 Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn^[3] vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps, nous présentons leurs énoncés et nous les expliquerons brièvement dans ce qui suit :

- ***Théorème 1***

« L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ donné ». Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.3})$$

Afin de calculer l'énergie d'état fondamental pour un potentiel externe donné, on doit utiliser le principe de variation sur lequel se base le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

- ***Théorème 2***

Le second théorème de Hohenberg-Kohn stipule que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental et il s'énonce de la manière suivante: « On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $F[\rho]$ en terme de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental ». La valeur minimale de l'énergie est normalisée par :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.3})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale E (écrite en termes de potentiel externe) qui résulte en tenant compte de ce deuxième théorème, est :

$$E[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] = \text{FHK}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] + \int \rho(\mathbf{r}^{\rightarrow}) U_{\text{ext}}(\mathbf{r}^{\rightarrow}) d\mathbf{r}^{\rightarrow} \quad (\text{II.4})$$

$$\text{FHK}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] = E_{\text{cin}}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] + E_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] \quad (\text{II.5})$$

$\text{FHK}[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système a plusieurs électrons. Elle peut être décomposée en deux termes, l'un purement cinétique, $T[\rho(\mathbf{r})]$, et l'autre comprenant l'interaction électron-électron :

$$V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] : F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.6})$$

Sous cette forme, l'application et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $F[\rho]$, dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $F[\rho]$.

III.1.2 Les équations de kohn-sham

C'est une méthode formelle pour trouver l'énergie de l'état fondamental du système initial, En 1965 Kohn et Sham^[4] ont introduit la notion d'un système auxiliaire fictif de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} au lieu d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} c'est pourquoi ça produise un système de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn- Sham :

- **La première** donne la définition du potentiel effectif dans lequel immergent les électrons :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext} + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (II.7)$$

- **La seconde** utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les fonctions d'onde à une seule particule (φ_i) :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (II.8)$$

- **La troisième** indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions mono-électroniques

$$\varphi_i\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (II.9)$$

La résolution des équations de Kohn-sham aide à Déterminer l'état fondamental du système de manière auto-cohérente(ou *Self-Consistent Field SCF*).

IV. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

Nous présentons ici des approximations standards, qui ont été largement utilisées telle que l'approximation du gradient généralisé (GGA), l'approximation GGA+ U.

IV.1 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA (*Generalized Gradient Approximation*), cette approximation est faite pour Améliorer la LDA (L'approximation de la densité locale) et LSDA dans le point où le gaz d'électrons est sous sa forme réelle, l'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité électronique $\rho(r)$ et du gradient $\nabla\rho(r)$ comme suit ^[5] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)|\nabla\rho(r)|]d^3r \quad (II.10)$$

Où ϵ_{xc}^{GGA} représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène.

Dans le cas où une polarisation des spins est prise en compte, l'énergie d'échange et de corrélation est décrite comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}(r), \nabla \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.11})$$

IV.2 L'approximation GGA+U

Cette approximation est faite pour les systèmes qui contiennent un métal de transition ou des terres rares avec des orbitales d ou f pour améliorer les résultats où U est la répulsion coulombienne effectif intrasite entre électrons localisés (terme d'Hubbard elle a pour but d'ajouter le terme supplémentaire U au potentiel GGA pour chaque orbitales d et f, afin d'obtenir le bon gap et les bonnes propriétés magnétiques pour les matériaux magnétiques.

Ce paramètre décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier et il dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage.

Finalement, La valeur de U peut-être déterminée par trois procédés différents qui sont les suivants :

- Soit à partir des calculs annexes dits « calculs LSDA contraints »
- Soit à partir des résultats expérimentaux.
- Soit par la variation régulière de 2 eV à 8 eV.

IV.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

En 2006, Becke et Johnson ont proposé une version du potentiel d'échange (BJ) qui a été produise après leurs remarques concernant l'énergie de gap des semi-conducteur et des isolants. Les approximations les plus souvent utilisées sont GGA et GGA+U qui ne peuvent pas prédire exactement, où elles sous estiment la valeur de cette énergie, le mBJ (*modified Becke Johnson Potentiel*), il s'agit du potentiel de Becke et Johnson modifié qui permet de calculer les énergies de gaps des solides avec une précision meilleure proposé par Tran et Blaha est de la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.12})$$

Avec :

$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2$ Représente la densité des électrons.

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \phi_{i,\sigma}(r)$ Représente la densité de l'énergie cinétique.

Le paramètre c est donné par la relation suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (II.13)$$

Avec:

V_{cell} est le volume de la maille élémentaire,

α et β sont deux paramètres indépendants dont les valeurs sont :

$\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$. Ces deux paramètres sont obtenus selon un ajustement aux résultats expérimentaux.

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

Différentes méthodes de calcul ont été élaborées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes offrent la possibilité de séparer les états électroniques de cœur, très proches du noyau, fortement liés et celle des états de valence. Ces états sont traités séparément quelque soit la méthode utilisée. On distingue deux principales catégories de méthodes de la DFT, les méthodes tout électrons et les méthodes dites pseudo-potentiels. Notre travail est basé sur une méthode de la première catégorie c'est la méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave), qui a été développée par Andersen, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater.

V.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) ^[6,7] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW). Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur les différents aspects de la méthode APW et ces motivations dans la méthode LAPW. En 1937, Slater ^[8,9] a développé une nouvelle méthode APW dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions ^[10]:

La première région appelé également la région Muffin-Tin (MT) est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S) de rayon R_α , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales solution de l'équation de Schrödinger. La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes. La convergence dans cette méthode est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{MT} * K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{MT}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.

Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul. Cette méthode est implémentée dans le code Wien2k, développé par Blaha et Schwarz ^[11] depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne.

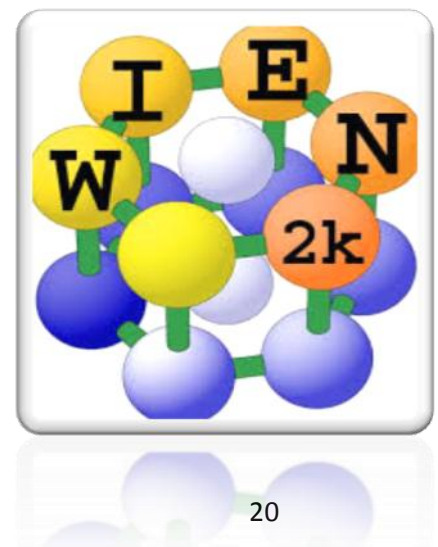
Alors la fonction d'ondes $\varphi(r)$ est de la forme suivante :

$$Q(r) = \begin{cases} 1/\Omega^{1/2} \sum_G C_G e^{i(G+K)rG} & r > R_\alpha \\ \sum A_{lm} U_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.14)$$

- R_α représente le rayon de la sphère MT.
- r représente les positions à l'intérieur des sphères α et β .
- Ω est le volume de la maille unitaire.
- C_G et A_{lm} sont des coefficients du développement.
- Y_{lm} . G est le vecteur de l'espace réciproque.
- K est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ).
- $U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger.

VI. Description et l'utilisation du code Wien2k

En 1990, la première distribution de Wien2k qui est un code de calcul développé par *Blaha, Schwartz et Luitz*, de l'Université



Technique de Vienne (Autriche) , institut de Chimie des matériaux . Il a été continuellement révisé depuis et a subi plusieurs mises à jour, Ce code de simulation est un programme informatique écrit en langage fortran et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et Les versions lancées plus tard sont nommées selon l'année de leurs parutions (Wien93, Wien95 et Wien97...etc.), il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents (voir Figure II.1) et pour chaque calcul nous précisons les procédures importantes et qui sont les suivantes :

VI.1 Insérer les paramètres importants

Dans cette étape, on remplit un fichier d'entrée dénommé *case.struct* (*Signification nom de matériau. Struct*) par des paramètres atomiques suivants :

- a) Le type de réseau.
- b) Le groupe d'espace.
- c) Les paramètres de maille des réseaux temporaires (a, b et c en Bohr ou Å).
- d) Les angles (α , β et γ).
- e) Les positions des atomes à l'intérieur de la cellule (x, y et z).
- f) Les rayons de muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr).

VI.2 Initialisation

On effectue l'initialisation par la commande *init_lapw* pour enclencher après avoir généré le fichier « *case.struct* », pour enclencher plusieurs programmes et s'exécutant d'une manière successive ; ces programmes sont les suivants :

- **NN** : ce programme permet de donner à chaque atome, la liste de ses premiers voisins et les distances entre les plus proches voisins. Et pour déterminer le rayon atomique de la sphère ainsi pour vérifier le chevauchement des sphères muffin tin ; on aura un fichier dénommé *cas.outputnna* la sortie de ce programme.
- **SGROUP** : ce programme permet de déterminer le groupe d'espace de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*, et tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents, ainsi est produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié dénommé *cas.struct-sgroup*.

- **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial et les enregistre dans le fichier dénommé « *case.struct_st* », ce dernier détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques et met en évidence les nombres quantiques (l, m) pour les harmoniques sphériques matérialisé en fichier « *case.in2_st* ».
- **LSTART** : ce programme effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différents éléments présents et génère les densités atomiques utilisées ensuite par DSTART, ainsi il détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande et où on doit choisir le potentiel d'échange- corrélation (LSDA ou GGA), aussi ce programme demande la valeur de l'énergie de coupure (*cut-off*) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise en Rydberg (Ry).
- **KGEN** : génère une k-mesh dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B et où cette mesh est inscrite dans le fichier « *case.klist* ».
- **DSTART** : ce programme génère une densité de charge initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou « self-consistent ») par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART, l'information sera écrite dans le fichier «*case.clmsum*», mais pour le cas des systèmes à spin polarisé, «DSTART» doit être spécifié avec la commande -up (-dn) pour générer les fichiers « *case.clmup (dn)* ».

Remarque

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont été énoncés pour des systèmes non polarisés en spin, mais leur extension à des systèmes polarisés en spin est immédiate : E et les propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin down et spin Up : $E \equiv E[\rho\uparrow, \rho\downarrow]$.

VII. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul Wien2K. Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique

dans la majeure partie des simulations. Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde. Aujourd'hui, les méthodes de calcul constituent un formidable outil dans l'étude d'un matériau, soit en justifiant ou en complétant les informations fournies par l'expérience, soit en anticipant sur de nouvelles propriétés jusque-là inexplorées. C'est ce que nous constaterons au cours de la prochaine chapitre. Il reste maintenant d'appliquer ces approches sur un certain exemple de semi-conducteurs ou autre systèmes choisis dans ce travail et qui seront présentés dans la partie suivant.

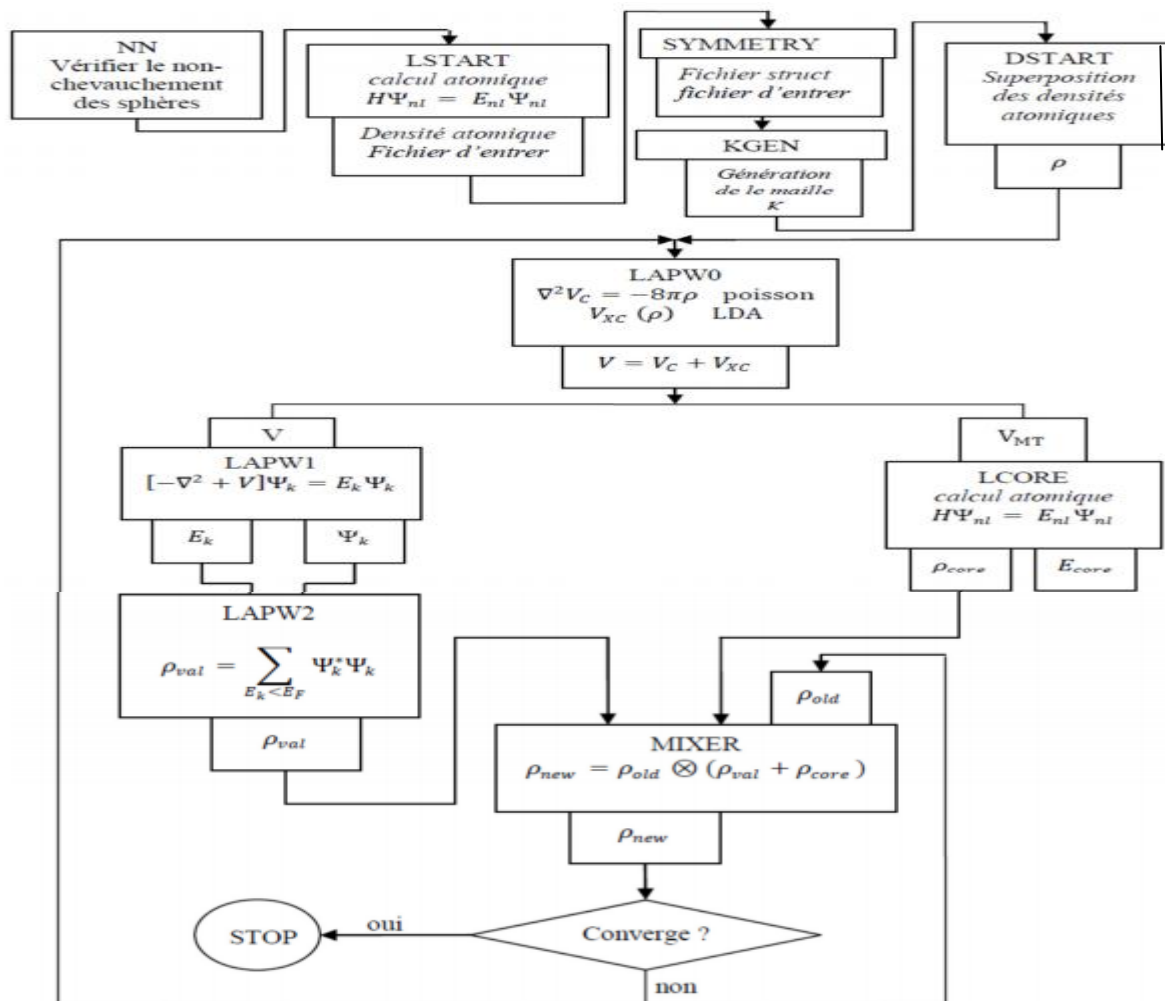


Figure II.1. L'organisme des programmes dans le code Wien2k.

Références

- [¹] E. Schrodinger. Ann. Physik.79, 361 (1926).
- [²] R A De Groot, F M Mueller, P G Van Engen and K H J Buschow Phys.Rev.Lett.50 2024(1983).
- [³] P. Hohenberg and W. KOHN: Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, (1964).
- [⁴] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 1133 (1965).
- [⁵] Rémi Arras, Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe₃O₄/MgO(001), thèse doctorat, université de Toulouse (2010).
- [⁶] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [⁷] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [⁸] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50, 697 (1983).
- [⁹] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060-3083 (1975).
- [¹⁰] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [¹¹] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, “An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria). ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

I. Introduction

La spintronique est une technique qui exploite la propriété quantique du spin des électrons dans le but de stocker des informations. L'avancement dans le domaine de la spintronique a fourni une forte motivation vers la recherche des prometteurs demi-métaux (HM : Half métallique). Récemment, les pérovskites de formule cristalline ABO_3 ont reçu une attention considérable dans les études théoriques et peuvent être utilisées comme une base pour la détermination de nouveaux matériaux demi-métallique (HM). Depuis une cinquantaine d'années, une activité de recherche importante a été dédiée aux oxydes-pérovskites avec la composition général ABO_3 présentant une variété d'applications technologiques intéressantes. Parmi ces matériaux, l'un des plus intéressants est l'oxyde pérovskite $NdGaO_3$.

L'objectif de travail dans cette partie est d'utiliser des calculs ab-initio pour étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques d'oxydes pérovskites $NdGaO_3$ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) avec les trois approximations GGA, GGA+U et GGA-mBJ.

II. Détail de calcul

Dans cette point, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétique et thermodynamiques à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), telle qu'elle est mise en œuvre dans le code Wien2k dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). L'oxyde de pérovskite $NdGaO_3$ est censé avoir une structure cubique parfaite. Le groupe spatial est #221 $Pm\bar{3}m$ ^[1] où le terre rare Nd est situé à $(1/2, 1/2, 1/2)$, l'atome de Ga à $(0, 0, 0)$ et l'oxygène O occupent les sites $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$ et $(0, 0, 1/2)$ comme est élustré dans la figure 7. Les paramètres de calcul sont 3000K points dans la zone de Brillouin (ZB) correspondant à une maille $(14 \times 14 \times 14)$. Le $R_{MT} * K_{max}$ est choisi égal à 7.00. Les valeurs du rayon de la sphère Muffin-Tin ont été prises à 2,5, 1,84 et 1,84 u.a. pour Nd, Ga et O, respectivement. Pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisés des fonctions de base dans les approximations GGA ^[2], GGA+U ^[3] et GGA-mBJ. L'orbitale 4f de l'atome de Nd a été traité en utilisant les valeurs de $U_{eff}=7.52$ eV ^[4]. Nous avons utilisé cette valeur de U_{eff} pour obtenir les paramètres du réseau qui se rapprochent de la valeur expérimentale $a_0=3.86 \text{ \AA}$ ^[5]. La séparation des états de

valence ainsi que du noyau qui sont définis par l'énergie de coupure est prise comme $-6,0$ Ry. Les cycles de calcul auto-consistants sont considérés comme convergeant vers moins de 10^{-4} Ry.

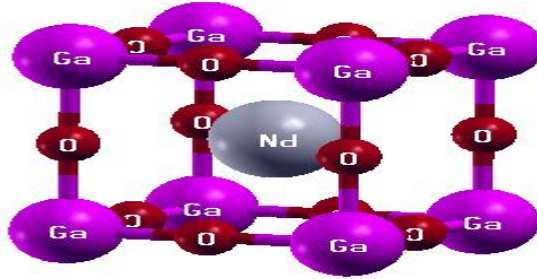


Figure III.1. Structure de NdGaO_3 .

III. Résultats et discussions

III.1 Propriétés structurales

La stabilité magnétique du composé, l'oxyde de pérovskite NdGaO_3 qui a un paramètre de réseau cubique égale à $3,835 \text{ \AA}$ a été étudiée en calculant l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire dans les états ferromagnétique (FM) par la méthodes GGA et GGA+U. Les résultats d'optimisations de l'énergie sont représentées sur la figure (III.2) qui nous montre que l'état ferromagnétique de GGA a une énergie totale faible par rapport au FM GGA+U donc il est énergétiquement stable.

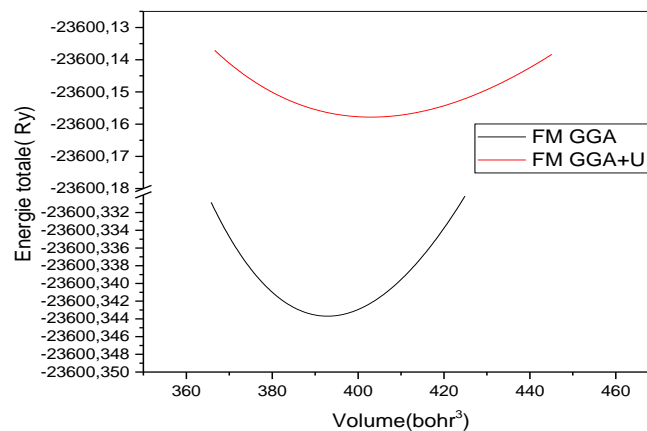


Figure III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans l'état énergétiques ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approches GGA et GGA+U.

En utilisant l'équation de Birch-Murnaghan, les courbes de l'énergie totale en fonction des différents volumes sont ajustées pour la détermination des propriétés de l'état du composé NdGaO₃, afin de savoir les paramètres du réseau d'équilibre (a) en Å, le module de compressibilité (B) en GPa et sa première dérivée en pression (B'). Cette équation est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{(B'_0-1)} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{(B'_0-1)} \quad (\text{III.1})$$

Où E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles.

Le module de compressibilité est déterminé par l'équation :

$$B_0 = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (\text{III.2})$$

Ces paramètres structurales sont évalués et résumés dans le tableau (III. 2) avec les résultats expérimentaux et théoriques. Les valeurs des paramètres du réseau calculées pour la phase ferromagnétique (FM) sont 3,8759 Å et 3,9087 Å en utilisant les approximations GGA et GGA+U. En comparant les résultats obtenus du module de compressibilité dans les approximations nous pouvons facilement observer que les résultats de GGA 176,4838GPa et 155,8697GPa pour GGA+U sont plus proches des données théoriques.

Tableau III. 2. Les paramètres structurales a, B, B' de l'oxyde de pérovskite NdGaO₃ en utilisant les approximations GGA et GGA+U.

composé	Méthode	Phase	a(A)	B(GPa)	B'=dB/dp	E(Ry)	V ₀ (Bohr ³)
NdGaO ₃	GGA	FM	3,8759	176,4838	4,4187	-23600,343691	392,9247
	GGA+U	FM	3,9087	155,8697	4,4949	-23600,157818	402,9858
	Autre cal	FM	3.789 ^a	196.9 ^b	-	-	-

^aRef. [5]

^bRef. [6]

Il n'existe pas des données expérimentaux pour le module de compressibilité B et sa dérivée de pression B' pour l'oxyde de pérovskite NdGaO₃ en structure cubique FM rapportées dans la littérature. C'est pour cela pour décrire la stabilité structurale en phase cubique du composé NdGaO₃, l'énergie de cohésion a été calculée.

L'énergie cohésive (E_C) qui se calcule à partir de la différence entre les énergies atomiques totales, calculées pour les configurations de l'état fondamental des atomes de Nd, Ga et O et aussi l'énergie minimale de composé calculée aux constantes du réseau d'équilibre. La quantité produite mesure la stabilité de la structure et la force qui assemble les atomes à l'état solide. L'énergie cohésive (E_C) par unité de ce composé peut être donnée sous la forme de l'équation suivante :

$$E_c = E_{NdGaO_3} - (E_{Nd} + E_{Ga} + 3E_o) \quad (III.3)$$

Où E_{NdGaO_3} est l'énergie totale du composé $NdGaO_3$ et E_x est l'énergie de l'atome isolé X, avec $X=Nd, Ga$ et O .

L'énergie de cohésion du matériau obtenue est négative. Elle est égale $-2,67$ Ry, qui montre que le composé pérovskite $NdGaO_3$ est chimiquement stable et il peut être synthétisé expérimentalement en phase cubique FM.

III.2 Propriétés électroniques

Dans le but d'explorer la structure électronique, nous avons calculé la structure de bandes et la densité d'états de notre matériau en utilisant trois méthodes GGA, GGA+U et GGA-mBJ.

III.2.1 Structure de bande

L'étude de la structure de bande électronique est une étape très importante car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles des matériaux dans différents domaines. La figure (III.3) représente les structures de bandes électroniques de $NdGaO_3$ suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée à la structure cubique simple, calculées à 0GPa et 0K avec le paramètre de maille obtenu, en utilisant les trois approximations GGA, GGA+U et GGA-mBJ.

On observe un chevauchement entre les bandes d'énergie de valence et de conduction au niveau de l'énergie de Fermi E_f , pour les spin Up des trois approximations, par contre pour les spin Down le maximum de la bande de valence (VBM) se situe au point Γ , alors que le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point X pour les approximations GGA et GGA-mBJ ($\Gamma-X$), tandis que pour la méthode GGA+U indique une bande interdite indirecte entre le point L et le point X ($L-X$) avec les valeurs $2,87$ eV pour GGA, $2,57$ eV pour GGA-mBJ et une valeur de $3,56$ eV pour la

GGA+U. Le tableau (III. 3) regroupe l'écart énergétique calculé E_g (eV) ,direction et état physique de $NdGaO_3$. D'après ces résultats qui sont mentionnés dans le tableau (III.3), le matériau étudié $NdGaO_3$ est un composé demi-métallique a gap indirect.

Tableau III.3. Ecart énergétique calculé E_g (ev) ,direction et état physique de $NdGaO_3$.

Méthode	Gap	Direction	Half-gap(E_g)	P (%)	Etat physique
GGA	2,87052	Γ -X	0,87808	100	HM
GGA+U	3,56642	L-X	0,1452	100	HM
GGA-mBJ	2,57681	Γ -X	0,48278	100	HM

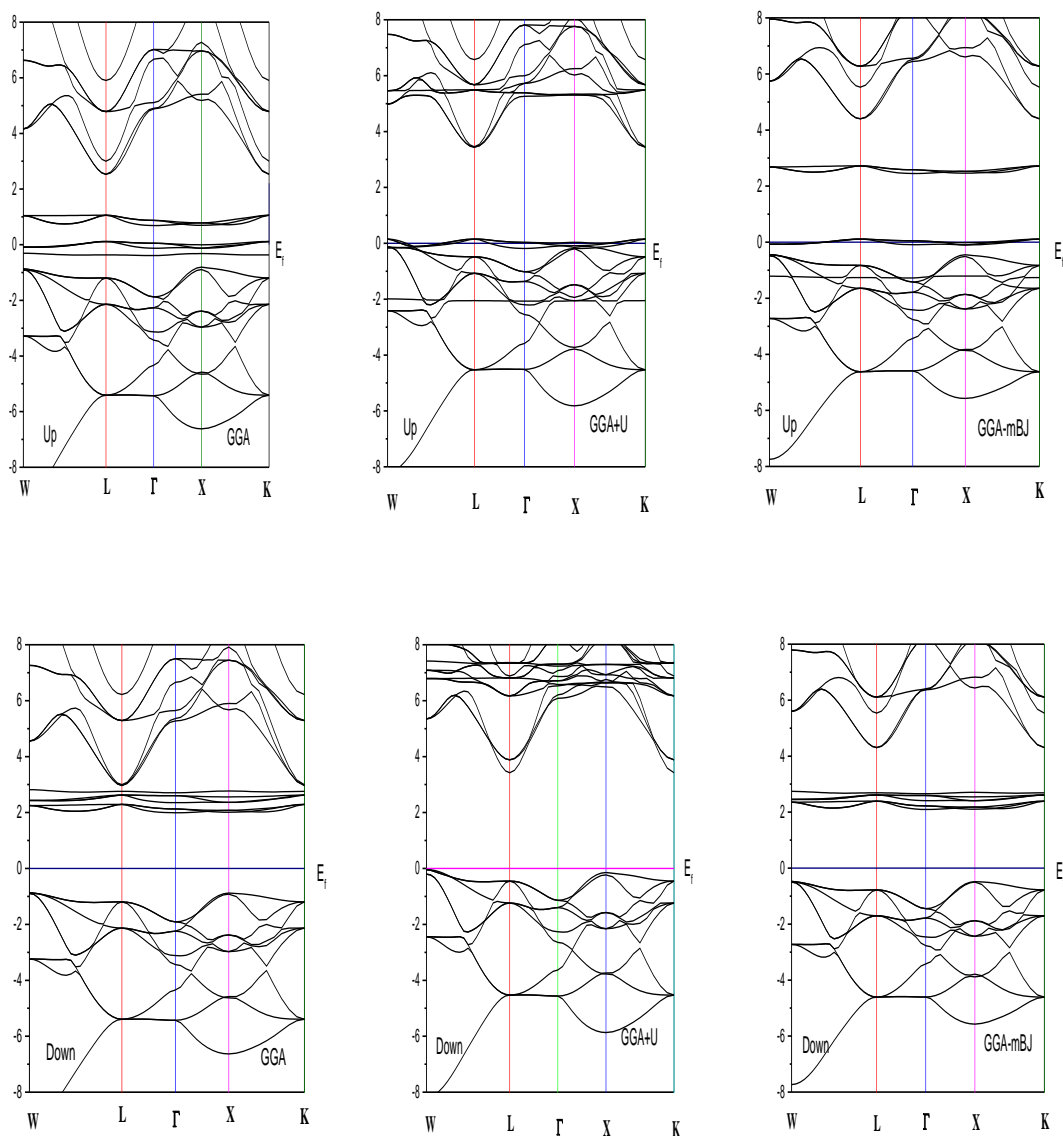


Figure III.3. Structure de bandes électroniques de matériau $NdGaO_3$ en utilisant les approximations GGA, GGA+U et la GGA-mBJ.

III.2.2 Densité d'états

Pour mieux comprendre l'origine de la structure de bande électronique de notre matériau, nous avons calculé les densités d'états électroniques totales et partielles entre -8 et 8 eV en utilisant les approximations GGA, GGA+U et GGA-mBJ, le niveau d'énergie 0 eV indique le niveau de Fermi dans ces figures.

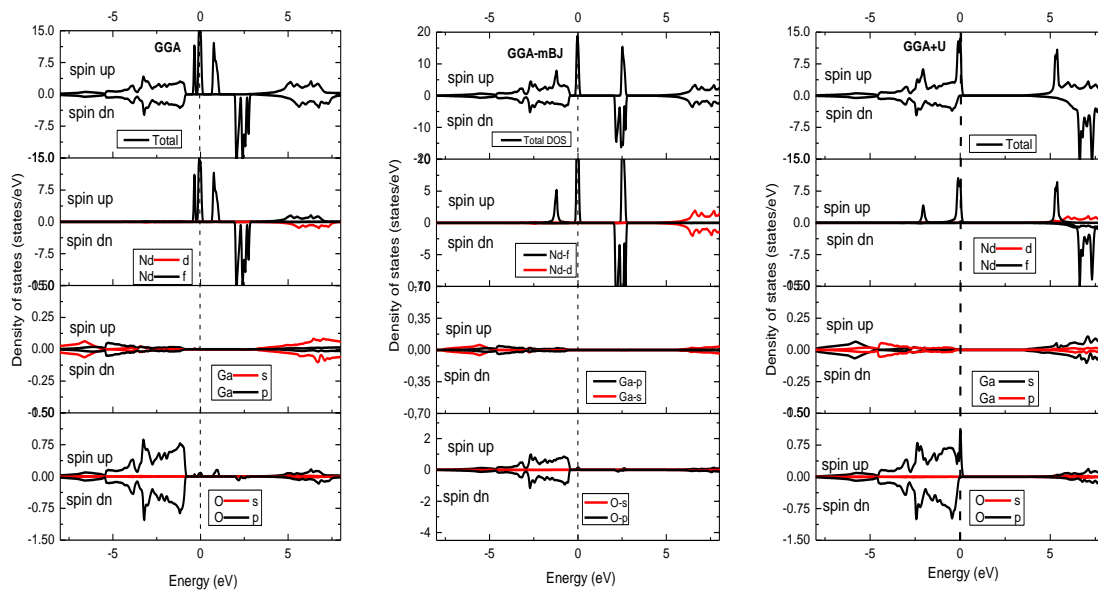


Figure III.4. Calcul de la densité d'états totale et partielle de NdGaO_3 en utilisant les approximations GGA, GGA+U et GGA-mBJ.

Pour les trois méthodes GGA, GGA+U et GGA-mBJ, les courbes illustrées dans la figure (III. 9) montrent que le composé NdGaO_3 a un comportement demi-métallique. En spin majoritaire, Nous pouvons voir qu'il y a une hybridation visible entre les orbitales $4f\text{-Nd}$ et $2p\text{-O}$ autour de niveau de Fermi . En revanche, pour le spin minoritaire, la figure (III.9) montre que le NdGaO_3 a un comportement semi-conducteur. Ces résultats sont en parfait accord avec les diagrammes de bande d'énergie présentés dans la figure (III.8). En appliquant la méthode GGA et GGA-mBJ, on observe que la bande de valence est dominée par les états $2p\text{-O}$ avec une faible hybridation avec les états $2p\text{-Ga}$. Autour de niveau de fermi un pic qui le traverse est composé principalement d'état $4f\text{-Nd}$, tandis que pour la bande de conduction , on remarque des pics intense des orbitales $4f\text{-Nd}$ pour des énergie inférieur à 3eV. En plus, dans l'intervalle $[3.54\text{eV} , 7.78\text{eV}]$ on observe une faible hybridationn entre les orbitales $3d\text{-Nd}$ et $s\text{-Ga}$. En utilisant la méthode GGA+U, les mêmes constatations sont

observées avec une différences remarquable dans la position des pics et la largeur de la valeur de gap. On note que le pic qui traverse le niveau de fermi au niveau de spin majoritaire est dû à l'état $4f$ -Nd, par contre au niveau de spin minoritaire, on observe la présence d'une grande énergie du gap par rapport aux valeurs des gaps obtenus par les deux approximations précédentes GGA et GGA-mBJ. Ceci est dû au déplacement des pics de $4f$ -Nd vers les hautes énergies.

IV. Propriétés magnétiques

Les matériaux magnétiques jouent un rôle important dans les recherches actuelles, dans le divertissement à domicile et surtout en application de haute technologie « *la spintronique* ». Pour cette raison, nous avons étudié les propriétés magnétiques de NdGaO_3 , afin de prédire leur nature magnétique et de détecter le moment magnétique total, partielles et interstitiels. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.4) en utilisant les approximations GGA, GGA+U et GGA-mBJ. Ces résultats aussi sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques cités dans la Ref [7]. On peut observer la valeur du moment magnétique total par unité de cellule est un nombre entier ($3\mu_B$) qui confirme le comportement demi-métallique du NdGaO_3 en phase cubique par les trois approximations.

D'après le tableau (III.4), le moment magnétique total (μ_{Tot}) est fortement issu du site Nd, avec une faible contribution des états $3d$ -Ga et $2p$ -O. Ceci est en bon accord avec la figure (III.4) de DOSs. De plus, les moments magnétiques atomiques des sites Nd et O sont de signe opposé, ce qui indique que les spins des bandes de valence des atomes Nd et O interagissent de manière antiferromagnétique. Le tableau (III.4) indiquant aussi que le moment magnétique partiel de Nd et Ga ont le même signe qui décrit le mécanisme ferromagnétique dans la pérovskite cubique de NdGaO_3 . Nous concluons que l'oxyde de pérovskite est un matériau ferromagnétique demi-métallique pour les trois approximations GGA, GGA+U et GGA-mBJ.

Tableau III.4. Moments magnétiques partiels, totaux et interstitiel pour NdGaO₃, en utilisant les approximations GGA, GGA+U et GGA-mBJ.

Matériau	GGA		GGA+U	GGA-mBJ
	This work	Other theories ^[a]		
$\mu_{\text{init}}(\mu_B)$	0,07784	0.0741	0.06501	0,03948
$\mu_{\text{Nd}}(\mu_B)$	3,04621	3.0489	3.33559	2,95961
$\mu_{\text{Ga}}(\mu_B)$	0,00135	0.0015	0.00356	0,00080
$\mu_{\text{O}}(\mu_B)$	-0,04233	-0.0408	-0.13470	0,00004
$\mu_{\text{Tot}}(\mu_B)$	2,99841	3.0021	3.00000	3,0000

^aRef^[7]

V. Propriétés thermodynamiques

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques de pérovskite NdGaO₃ sous différent température et pression, nous avons effectué des calculs ab-initio en appliquant l'approximation quasi-harmonique de Debye^[8-12] mis en œuvre dans le programme de Gibbs. Dans la suite de cette section nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution du volume V , capacité calorifique à volume constant C_V , coefficient de dilatation thermique α et la température de Debye Θ_D en fonction de la température allant de 0 K à 1000K avec un pas de 50K pour différentes pressions 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa.

V.1 Le Volume

La figure (III. 5) représente la dépendance en température du volume V de NdGaO₃ pour les pressions 0, 5, 10, 15 et 20 et 25 GPa. On observe un volume quasiment constant pour ($T < 100$), cependant pour ($T > 100$) une augmentation très modérée du volume avec une augmentation de la température pour différentes pressions. À la température ambiante et à une pression nulle, le volume de cellules primitives d'équilibre calculé est de 396,27bohr³ pour NdGaO₃. Ce qui est en bon accord avec le V par l'équation de birch-Murnaghan de valeur 392,9247 bohr³.

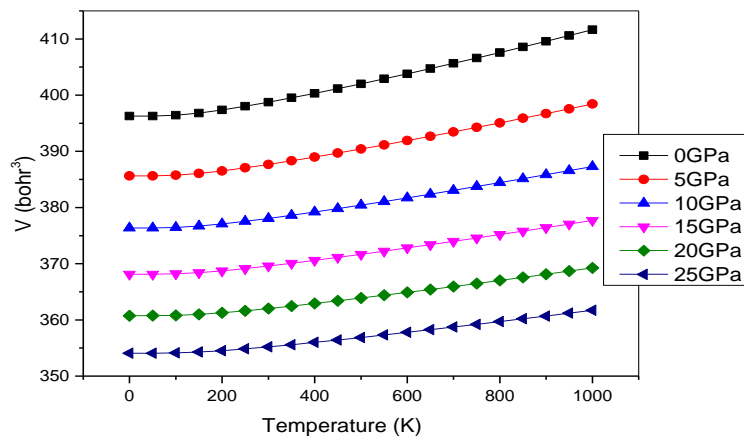


Figure III.5. Le volume de NdGaO_3 en fonction de température à différentes pressions.

V.2. Module de compressibilité

Nous avons reporté sur la figure (III.6) la variation du module de compression B en fonction de la température entre 0 et 1000 K, à $P = 0, 5, 10, 15, 20$ et 25 GPa de composé NdGaO_3 . La première remarque qu'on peut tirer est que le module de compressibilité affiche le même comportement sous température. Pour les différentes pressions 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa, B est inversement proportionnel à la température. La compressibilité de ces matériaux diminue avec l'augmentation de la température. A basse température (pour $T < 100$ K), le changement dans la valeur de B est très faible, par contre pour les hautes températures, la décroissance de la valeur de B devient de plus en plus importante. Le module de compressibilité B trouvés à 0 GPa est 166,31 K en bond accord avec la valeur trouvé à partir des propriétés structurales.

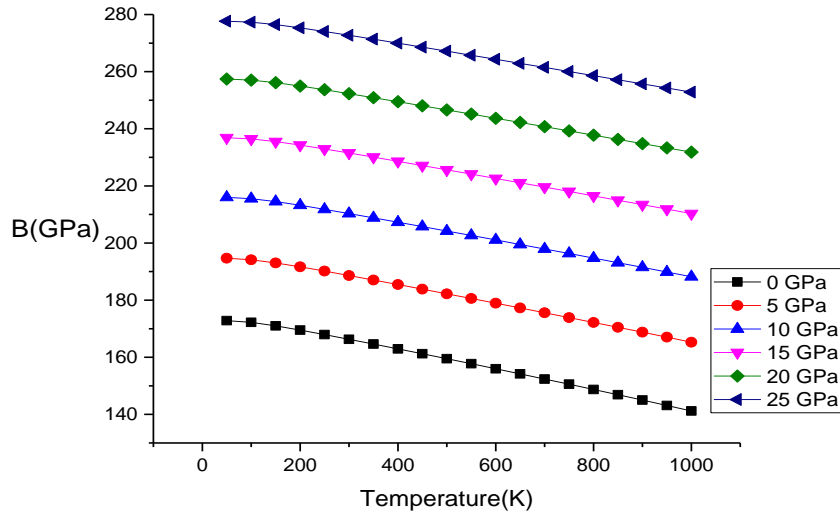


Figure III.6. Variation du module de compressibilité B de NdGaO_3 en fonction de la température à différentes pressions.

V.3. Température de Debye

La température de Debye est un paramètre fondamental qui nous fournit des informations précieuses sur diverses propriétés physiques, notamment les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. La température de Debye est donnée par ^[13]

$$\Theta = \frac{\hbar}{K} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III.4})$$

Où M est la masse moléculaire par unité de cellule, B_s est le module de masse adiabatique, qui est donné par la formule suivante ^[14] :

$$B_s \cong B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (\text{III.5})$$

La figure (III. 12) montre la variation de la température de Debye en fonction de la température pour NdGaO_3 à différentes pression. La température de Debye est approximativement constante pour $T < 100$ K. Quand la température augmente, Θ_D décroît linéairement pour chaque pression. Les équations (III.18) et (III.19), nous concluons que la température de Debye ne dépend que du volume de la cellule unitaire.

De plus, il est clair que, pour une température constante, la température de Debye de NdGaO_3 augmente de façon approximativement linéaire avec les diminutions de volume, (Figure III.7). La valeur de la température de Debye calculée à 300 K et 0 GPa est 532,73 K pour notre composé.

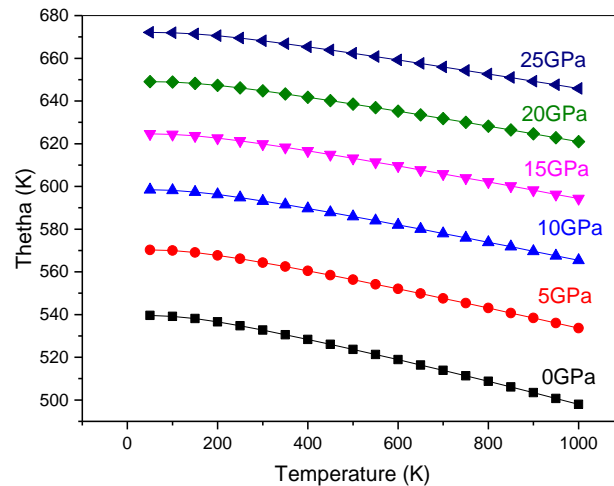


Figure III.7. Variation de la température de Debye de NdGaO_3 en fonction de la température à différentes pressions.

V.4. Capacité calorifique à volume constante C_V

Nous avons reporté sur la figure (III. 8) les variations de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) en fonction de la température entre 0 et 1000 K, à différentes pressions de 0 GPa à 25 GPa pour le NdGaO_3 . Nous remarquons que la capacité thermique affiche le même comportement sous température pour notre composé NdGaO_3 . À travers la figure (III.8) nous montrons qu'à basse température ($T < 300$), le C_V augmente rapidement, ce qui est proportionnel à T^3 [15]. En revanche, à haute température, elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit ($C_V \approx 3nR$) [16-19], ce comportement est commun à tous les solides à haute température. La valeur de C_V obtenue à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa est égale à $107,07 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

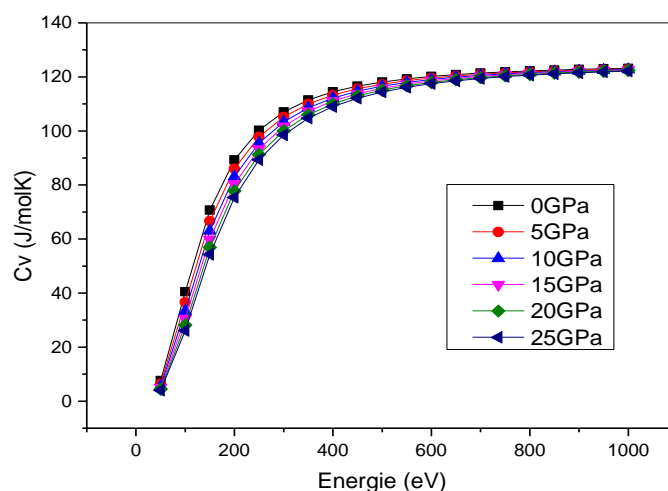


Figure III.8. Changement de la capacité calorifique à volume constante de NdGaO_3 en fonction de l'énergie à différentes pressions.

V.5 Chaleur spécifique à pression constante (C_p)

La chaleur spécifique exprime l'énergie ou le nombre des phonons requis pour augmenter la température du matériau d'un degré K. Elle représente la variation en température de l'énergie d'excitation thermique U , associée aux vibrations du réseau. La figure (III.9) représente l'évolution de la capacité calorifique à pression constante (C_p) en fonction de la température. Les courbes de C_p en fonction de différentes pressions sont presque superposées, ce qui confirme que l'augmentation de la pression n'a pas d'influence sur la valeur du C_p . La chaleur spécifique à pression constante suit la relation du modèle de Debye [$C(T) \propto T^3$] ^[20] jusqu'à environ 450K, ensuite elle augmente de façon monotone avec l'augmentation de la température et converge vers une valeur constante. Cette limite constante énoncée en 1819 par Dulong-Petit ^[21] indique que la capacité calorifique molaire (C_p) des éléments solides est voisine de $3R$, soit $25 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour des solides. Nos résultats trouvés sont en parfait accord avec la loi de Dulong et Petit.

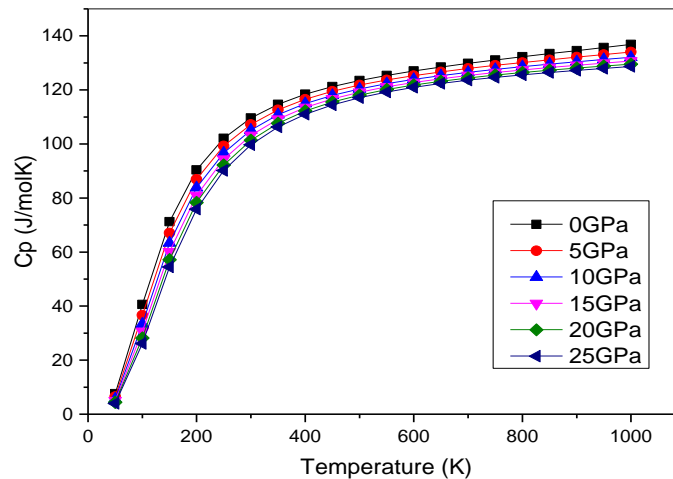


Figure III.9. Changement de la chaleur spécifique à volume constante de NdGaO_3 en fonction de la température à différentes pressions 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa.

V.6 Coefficient d'expansion thermique

Le coefficient d'expansion thermique ou de dilatation thermique d'un solide notée α est l'aptitude d'un matériau soumis à une variation de température à se dilater ou à se contracter (amplitude des vibrations atomiques de la structure) ou la tendance de la matière à changer de taille avec une température variable. Plus le coefficient de dilatation est faible, moins le matériau ne se déformera. La variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température pour NdGaO_3 est schématisée sur la figure (III.10). Cette figure affiche un comportement identique pour le coefficient d'expansion thermique en fonction de la température de NdGaO_3 .

Le coefficient d'expansion thermique augmente plus rapide en température à pression nulle, tandis que le taux de leur croissance avec la température décroît considérablement quand la pression augmente comme la montre clairement les figures précitées. À haute pression et haute température, α converge vers une valeur constante. En outre, il peut être remarqué à partir de la figure (III.10) qu'à une pression donnée, α augmente très rapidement en fonction de la température entre 0 et 300 K. Par contre au-delà de 300 K, la variation de l'expansion thermique en température s'approche graduellement de la variation linéaire et le taux de leur croissance devient modéré, ce qui signifie que la dépendance en température pour α est faible à haute température. À 300 K et 0 GPa, l'expansion thermique prend la valeur $3,7573 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

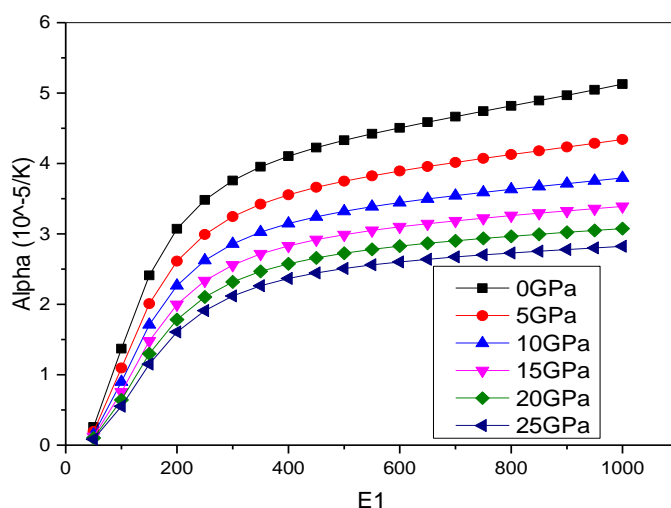


Figure III.10. Variation du coefficient d'expansion thermique de NdGaO_3 en fonction de la température à différentes pressions.

V.7 Entropie

La variation de l'entropie S en fonction de la température et de la pression pour NdGaO_3 est représentée par les tracés de la figure (III.11). Nous constatons qu'à 0 K, les entropies sont nulles pour toute valeur de pression. Avec l'augmentation de la température, l'entropie augmente exponentiellement et en même temps elle augmente avec l'augmentation de la pression.

La valeur d'entropie obtenue à température ambiante et à pression de 0 GPa est $103,98 \text{ J/mol.K}$. Les résultats obtenus pour ce paramètre indiquent que ce composé est hautement ordonné.

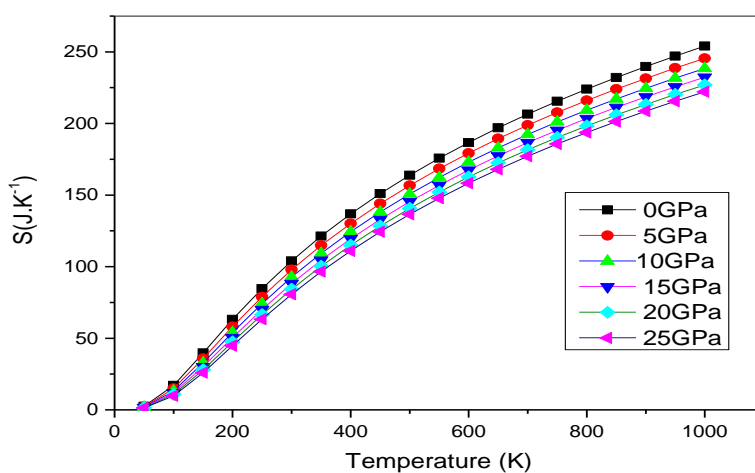


Figure III.11. Changement de l'entropie S de NdGaO_3 en fonction de la température à 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa.

Références

- [1] C.J. Howard, B.J. Kennedy, B.C. Chakoumakos; J. Phys. Condens. Matter 12 349(2000).
- [2] J.P. Perdew, et al.; Phys. Rev. Lett. 100 136406 (2008)
- [3] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, Phys. Rev. B 43943(1991)
- [4] A. H. Reshak, Z. Charifi, H. Baaziz; J. Magn.Magn. Mater. 326 210 (2013)
- [5] R.L. Moreira, A. Dias; J. Phys. Chem. Solids 68 1617 (2007)
- [6] A.S. Verma, A. Kumar; Journal of Alloys and Compounds 541210 (2012)
- [7] Mohammed El Amine Monir,HadjBaltach, Fouad El Haj Hassan, AichaBahnes&ZohraBahnes, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism (2018)
- [8] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 57(2004)
- [9] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Molec. Struct. Theochem.368 245(1996)
- [10] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, Phys. Rev. B 66 144112(2002)
- [11] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, J. Phys. Chem. 102 595(1998)
- [12] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 94107(2001).
- [13] Blonco M A, Pendas A M,Francisco E, Recio J M and Franco R *Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF2and Al2O3*,J. Mol. Struct. Theochem.**368** 245(1996)
- [14] Blonco M A, Francisco E and Luana V *GIBBS: isothermal–isobaric thermodynam-ics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model*, Comput.Phys. Commun.**158** 575(2004)
- [15] Debye P *Ann. Phys.* **39** 789(1912)
- [16] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. Annu. Rev. Mater. Res. 31 1(2001).
- [17] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 823(1954).
- [18] D. H. Chung, W. R. Buessem, J. Appl. Phys. 38 201 (1967).
- [19] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24 909 (1963).
- [20] O.MiloudAbid, S. Menouer, A.Yakoubi, H.Khachai, S.BinOmran, G.Murtaza, DeoPrakash, R.Khenata, K.D.Verma, Superlattices and Microstructures 93 171-185(2016).
- [21] A.T. Petit, P.L. Dulong, Annu. Chim. Phys. 10 395(1819).

Conclusion Générale

Le travail de recherche réalisé dans cette présente mémoire est consacré à l'étude de matériau pérovskite cubique en utilisant le calcul ab-initio basés sur la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT implémenté dans le code Wien2K. Cette étude est réalisée au sein du laboratoire de technologie et propriétés des solides LTPS, de l'université Abdelhamid Ibn-Badis, faculté des Sciences et de la technologie, Mostaganem, dirigé par le professeur CHOUIAH Abd ELKADER.

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques de l'oxyde de pérovskite NdGaO_3 via les approximations GGA, GGA plus paramètre de Hubbard corrélé (GGA+U) et GGA plus Becke-Johnson modifié par Tran-Blaham (GGA-mBJ). Les deux dernière approximations GGA+U, GGA-mBJ sont employé pour la première fois pour décrire les différentes propriétés de composé NdGaO_3 .

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales de notre composé. Le paramètre de réseau d'équilibre, le module de compressibilité, sa dérivée première et l'énergie totale minimale ont été calculés pour l'état ferromagnétique (FM) par GGA et GGA+U. Les constantes de réseau calculées sont en très bon accord avec les études théoriques précédentes.

Les propriétés électroniques (structure de bande, et les densités d'états) indiquent que le NdGaO_3 a un comportement ferromagnétique demi-métallique avec une bande interdite indirecte (Γ -X) dans la direction du spin minoritaire de valeur de gap 2,87eV par GGA, 3,56eV par GGA+U et 2,57eV par GGA-mBJ.

Le moment magnétique total calculé est entier de valeur de $3\mu_B$, ce qui confirme la nature demi-métallique du notre composé étudié. Le caractère ferromagnétique demi-métallique obtenu fait de la pérovskite cubique NdGaO_3 un candidat prometteur pour des applications en spintronique.

Les propriétés thermodynamiques montrent l'influence des paramètres externes comme la température et la pression sur le composé NdGaO_3 . Les résultats obtenus concernant la température de Debye et l'entropie nous indiquent que ce matériau est très rigides, indéformables et sont hautement ordonnés.

Abstract

In this work, we have studied structural, electronic, magnetic, and thermodynamic properties of simple cubicoxide perovskite NdGaO_3 compound using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) technique as part of the density functional theory (DFT) implemented in the Wien2k code. In all this investigation, the exchange-correlation (E_{XC}) energy was treated by different approximations: generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA), GGA plus Hubbard parameter (GGA+U) and Tran-Blaha-modified Becke-Johnson exchange potential method (GGA-mBJ). The equilibrium lattice parameters lattice constant (a_0), bulk modulus (B_0), and its first pressure derivative (B') are determined in FM phase. The spin-polarized electronic properties of NdGaO_3 are studied under the platform of equilibrium lattice parameters. The results demonstrate the half-metallic behavior of the studied compound because the spin-up case displays the metallic nature, whereas the semiconducting character is observed in spin-down case. The magnetic properties reveal that the total magnetic moment is integer (3μ) and its contribution is mostly generated by Nd atoms. Through the electronic and magnetic results, we conclude that the cubic perovskite NdGaO_3 compound is classified as a half-metallic ferromagnetic material using in spintronic applications.

Key words : FP-LAPW; Cubic oxide perovskite ; Electronic properties ; Magnetic properties ; Half-metallic behavior.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques d'un composé pérovskite d'oxyde cubique simple NdGaO_3 en utilisant la technique de l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Dans toutes ces recherches, l'énergie d'échange-corrélation (E_{XC}) a été traitée par différentes approximations: approximation généralisée du gradient de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA), GGA plus paramètre de Hubbard (GGA+U) et méthode du potentiel d'échange de Tran-Blaha-modifié de Becke-Johnson (GGA-mBJ). Les paramètres d'équilibre de la constante de réseau (a_0), du module apparent (B_0) et de sa dérivée première pression (B') sont déterminés en phase FM. Les propriétés électroniques polarisées en spin de NdGaO_3 sont étudiées sous la plateforme des paramètres du réseau d'équilibre. Les résultats démontrent le comportement demi-métallique du composé étudié

car le spin-up montre une nature métallique, tandis que le caractère semi-conducteur est observé dans le spin-down. Les propriétés magnétiques révèlent que le moment magnétique total est entier (3μ) et que sa contribution est principalement générée par les atomes de Nd. Grâce aux résultats électroniques et magnétiques, nous concluons que le composé pérovskite cubique NdGaO_3 est classé comme un matériau ferromagnétique demi-métallique promoteur pour des applications en spintroniques

Mots clés : FP-LAPW ; pérovskite d'oxyde cubique; propriétés électroniques ; propriétés magnétiques ; comportement demi-métallique.

ملخص

في هذا العمل ، درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والديناميكية الحرارية لمركب بيروفسكايت المكعب أحادي من أكسيد البيروفسكايت NdGaO_3 باستخدام تقنية الموجة المستوية المعززة الكاملة المحتملة (FP-LAPW) كجزء من نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في كود Wien2k. في كل هذا البحث ، تمت معالجة طاقة الارتباط التبادلي (EXC) من خلال التوافقات المختلفة: التقريب المعمم لتدرج Perdew-Burke Ernzerhof (GGA) ، معامل $GGA + U$ (GGA plus Hubbard) وتعديل Becke-Johnson طريقة احتمالية تبادل تران بلاها (GGA-mBJ). يتم تحديد معاملات التوازن لثابت الشبكة (a_0)، والمعامل الظاهري (B_0) ومشتق الضغط الأول (B') في المرحلة FM. تمت دراسة الخصائص الإلكترونية المستقطبة الدورانية لـ NdGaO_3 تحت منصة معاملات شبكة التوازن. أظهرت النتائج السلوك شبه المعدني للمركب المدروس المعدنية. تكشف الخصائص المغناطيسية أن العزم المغناطيسي الكلي هو عدد صحيح (3μ) وأن مساهمته تتولد بشكل أساسي من ذرات Nd ، بينما يتم تثبيت لحظات مغناطيسية ضعيفة محلية في مواقع Ga و O غير المغناطيسية. بفضل النتائج الإلكترونية والمغناطيسية ، نستنتج أن مركب البيروفسكايت المكعب NdGaO_3 مصنف على أنه مادة مغناطيسية شبه معدنية. الكلمات الرئيسية: FP-LAPW ؛ أكسيد البيروفسكايت المكعب؛ الخصائص الإلكترونية ؛ الخواص المغناطيسية ؛ السلوك شبه المعدني .