

THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Génie Electrique

Option: Génie Electrique

Présentée Par

Mme. BENOSMANE WIAME

Etude des Propriétés Optoélectroniques, Magnétiques et Thermodynamiques des Pérovskites et des Doubles Pérovskites

Soutenue le : 01 / 07 / 2020

Devant le jury composé de :

Pr B. YAGOUBI	PRESIDENT	Université de Mostaganem
Pr B. BOUHAFS	EXAMINATEUR	Université de Sidi-Bel-Abbès
Pr B. ABBAR	EXAMINATEUR	Université de Sidi-Bel Abbès
Pr S. BENTATA	EXAMINATEUR	Université de Mascara
Dr W. BENSTAALI	DIRECTEUR DE THESE	Université de Mostaganem
Dr A. ABBAD	CO-DIRECTRICE DE THESE	Université de Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2019/2020

Remerciements

Ce travail est l'issue d'un long cheminement au cours duquel j'ai bénéficié de l'encadrement, des encouragements et du soutien de plusieurs personnes, à qui je tiens à dire extrêmement et sincèrement merci.

Tout d'abord, je remercie **DIEU** le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la force durant toutes ces années d'étude.

La majeure partie de ce travail a été réalisée au Laboratoire de Technologie Et Des Propriétés Du Solide à l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, sous la direction du Docteur **BENSTAALI Wissam**.

Je tiens en premier lieu à remercier le directeur du laboratoire respectif pour son accueil : Mr **A. CHOUYAH**, J'exprime toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèses, Mr **W.BENSTAALI** et Mme **A. ABBAD** pour le sujet passionnant qu'ils m'ont proposé, leur conseil avisé, leur soutien permanent, leur disponibilité et leur gentillesse. Pendant ces années de thèse, ils m'ont beaucoup appris sur la manière d'exercer le métier de chercheur. Merci, pour le suivi de cette thèse, pour l'encadrement et pour les corrections apportées à ce manuscrit. Merci de m'avoir fait confiance.

Je tiens à remercier vivement Messieurs **ABBAR Boucif** et **BOUHAFS Bachir** Professeurs à l'Université de Sidi Belabbes, et Mr **BENTATA Samir** Professeur à l'Université de Mascara, d'avoir accepté d'évaluer la qualité de ce travail en tant que rapporteurs.

Ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **YAGOUBI Ben Abdallah**, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie tout particulièrement mon père Mr **BENOSMANE Mohamed**, l'homme qui m'a soutenu tout au long de ma vie, pour son encouragement, son fierté ..., je ne serai jamais allée si loin sans son amour.

Un grand MERCI à mon mari Mr **MAHOUR Abdelkader**, pour son aide précieuse et son soutien inconditionnel tout au long de ces interminables études, ces 4 années de thèse et surtout pour le marathon final de la rédaction. Toujours derrière moi, il m'a insufflé la force d'écrire les derniers mots pour mettre un point final à ce manuscrit.

J'adresse mes profonds remerciements à Mr **T. LANTRI**, Mme **R. BENTATA** et chère amie **S. BENATMAN** pour toutes leurs bonnes remarques et pour toutes les améliorations qu'ils m'ont apportées à cette thèse, pour leurs aides à corriger ce manuscrit scientifiquement et linguistiquement.

Mes sincères remerciements à toute l'équipe de notre laboratoire LTPS pour leur soutien, solidarité et pour l'esprit d'équipe qui les anime.

Merci à tous

Dédicaces

À mes chers parents,

À mon cher mari,

À mes enfants, Med el Amin, Zaza

Jnes & Malek.

À mes frères et ma sœur.

À ma belle famille...

À toute ma famille...

& à tous mes amis.

TABLE DES MATIERES

Résumé	
Remerciements	
Dédicaces	
Table des Matières	
Liste des Tableaux	
Liste des Figures	
Introduction Générale	2
 <i>CHAPITRE I: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</i>	
I.1 Introduction	8
I.2 Equation de Schrödinger	9
I.3 Approximation de Born Oppenheimer	10
I.4 Approximation de Hartree	12
I.5 Approximation d'Hartree-Fock	13
I.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité	14
I.6.1 Théorèmes d'Hohenberg et Kohn	16
a. Premier théorème	16
b. Deuxième théorème	17
I.6.2 Approche de Kohn et Sham	18
I.6.3 Potentiel de Coulomb	20
I.6.4 Potentiel d'échange-corrélation	20
I.7 Différents types de la fonctionnelle d'échange et de corrélation	16
I.7.1 Approximation de la Densité locale (LDA)	20
I.7.2 Approximation du Gradient généralisé (GGA)	22
I.7.3 Approximations avec la correction de d'Hubbard (GGA+U)	23

TABLE DES MATIERES

I.7.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	23
I.8 Méthodes des ondes planes linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW).....	25
I.8.1 Méthode des ondes planes (APW).....	25
I.8.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	29
I.8.3 Principe de la méthode FP-LAPW.....	29
I.8.4 Rôles des énergies de linéarisation E_l	30
I.9 Code de wien2k.....	32
I.10 Conclusion.....	36
Références Bibliographiques.....	38
 <i>CHAPITRE II: Généralité sur les Pérovskites et les Doubles pérovskites</i>	
I.1 Introduction.....	40
II.2 Matériaux à Structure Pérovskites.....	41
II.3 Structure Pérovskite.....	42
II.4 Structure de LaBO_3 (B= Co, Fe, Mn).....	45
II.5 Intérêt des Pérovskites.....	47
II.6 Structure Double Pérovskite.....	47
II.7 Intérêt des Doubles Pérovskites.....	51
II.8 Origine des Structures de Ca_2XNbO_6 (X= Co, Cr, Mn).....	51
II.9 Conclusion.....	52
Références Bibliographiques.....	54

TABLE DES MATIERES

Chapitre III : Résultats et discussions

I.1 Introduction.....	56
Propriétés structurales, électroniques et optiques des pérovskites LaBO_3	
(B= Co, Mn, Fe)	
III.2 Détails des calculs.....	57
III.3 Propriétés structurales.....	59
a. Structure orthorhombique.....	59
b. Structure pérovskite tétragonale.....	60
III.4 Propriétés électroniques	65
III.4.1 Structure de bandes électroniques.....	65
III.4.2 Densité d'état.....	72
III.5 Propriétés magnétiques	77
III.6 Propriétés optique.....	79
III.6.1 Fonction diélectrique.....	79
III.6.2 Réflectivité.....	82
III.6.3 Indice de réfraction.....	83
Propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamique des	
doubles pérovskites Ca_2XNbO_3 (X= Co, Mn, Cr)	
III.7 Matériaux étudiés et détails de calcul.....	85
III.8 Propriétés Structurales.....	86
III.9 Propriétés Electroniques	93
III.9.1 Structure de bande.....	93
III.9.2 Densité d'état.....	99
III.10 Propriétés magnétiques.....	104

TABLE DES MATIERES

III.11 Propriétés optiques.....	107
III.11.1 Fonction diélectrique.....	106
III.11.2 Réflectivité.....	108
III.11.3 Indice de réfraction.....	109
III.12 Propriétés thermodynamique.....	110
III.12.1 Modèle quasi-harmonique.....	110
III.12.2 Volume de la cellule unitaire sous l'effet de pression et température.....	112
III.12.3 Module de compressibilité (B_S).....	113
III.12.4 Température de Debye θ_D	114
III.12.4 Capacité Calorifique à volume constante (C_V).....	115
III.13 Conclusion.....	117
Références Bibliographiques.....	118
Conclusion Générales et Perspectives.....	122

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.....	19
Figure I.2 : Organigramme du code Wien2K.....	34
Figure II.1 : Les différentes phases de déformation de la pérovskite CaTiO_3	37
Figure II.2 : Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.....	40
Figure II.3 : Maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO_3	42
a. Origine en A.	
b. Origine en B.	
Figure II.4 : Représentation de la structure de LaBO_3 utilisée.....	43
Figure II.5 : Structure de double pérovskite $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$	47
a. Cubique (groupe d'espace Fm_m avec inclinaison $a^\circ a^\circ a^\circ$),	
b. Tetragonale (groupe d'espace $\text{I}4/m$ inclinaison $a^\circ a^\circ c^\circ$),	
c. Monoclinique (groupe d'espace $\text{P}2_1/n$ avec inclinaison $a^- a^+ c^+$).	
Figure II.7 : Représentation de la structure du Ca_2XNbO_6 utilisée ($\text{X} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}$).....	49
Figure III.1 : Représentation des structures utilisées pour les pérovskites LaBO_3 ($\text{B} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$).....	59
Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de LaCoO_3 dans différentes structures.....	62
Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de LaFeO_3 dans différentes structures.....	63
Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de LaMnO_3 dans différentes structures.....	63
Figure III.5 : Structures de bandes du composé pérovskite LaCoO_3 en utilisant l'approximation GGA, GGA+U et mBJ.....	69
Figure III.6 : Structures de bandes du composé pérovskite LaFeO_3 en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ.	70
Figure III.7 : Structures de bandes du composé pérovskite LaMnO_3 en utilisant les approximations GGA GGA+U et mBJ.....	72
Figure III.8 : Densité d'états totale et partielle des états de LaCoO_3 calculées par GGA-PBE, GGA+U et mBJ.....	74

LISTE DES FIGURES

Figure III.9 : Densité d'états totale et partielle des états de LaFeO_3 calculées par GGA-PBE, GGA+U et mBJ.....	75
Figure III.10 : Densité d'états totale et partielle des états de LaMnO_3 calculées par GGA-PBE, GGA+U et mBJ.....	76
Figure III.11: Fonction diélectrique de LaCoO_3 : La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ avec spin polarisé.....	82
Figure III.12: Variation la réflectivité en fonction du l'énergie du photon (eV) pour le composé LaCoO_3	83
Figure III.13: Variation d'indice de réfraction en fonction du l'énergie du photon (eV) pour le composé LaCoO_3	84
Figure III.14 : La configuration magnétique des trois phases.	87
a. Ferromagnétique (FM),	
b. Ferrimagnétique (FiM)	
c. Antiferromagnétique (AFM)	
Figure. III.15: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$, avec spin polarisé (SP) en utilisant et GGA+U dans les différentes phases (FM, AFM et FIM).....	89
Figure. III.16: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ avec spin polarisé (SP) en utilisant GGA et GGA+U dans les différentes phases (FM, AFM et FIM).....	90
Figure. III.17: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$ avec spin polarisé (SP) en utilisant GGA et GGA+U dans les différentes phases (FM, AFM et FIM).....	91
Figure. III.18: Structure de bande du Ca_2CoO_6 obtenue par GGA GGA+U et mBJ	97
Figure. III.19: Structure de bande du Ca_2CrO_6 obtenue par GGA GGA+U et mBJ.	98
Figure. III.20: Structure de bande du $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$ obtenue par GGA. GGA+U et mBJ	99
Figure III.21: Densité d'état totale et partiel de composé $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ obtenues par GGA, GGA+U et mBJ.....	101
Figure III.22 : Densité d'état totale et partiel de composé $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ obtenues par GGA, GGA+U et mBJ.....	102
Figure III.23 : Densité d'état totale et partiel de composé $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$ obtenues par GGA, GGA+U et mBJ.....	103

LISTE DES FIGURES

Figure III.24: Fonction diélectrique du composé $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$: $\epsilon_1(\omega)$ la partie réelle et $\epsilon_2(\omega)$ la partie imaginaire.....	108
Figure III.25 : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon (eV) pour le composé $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$	109
Figure III.26 : Variation d'indice de réfraction du composé $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$	110
Figure III.27 : Variation du volume en fonction de la température à différentes pressions de la double pérovskite $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$	113
Figure III.28 : Le module en vrac de $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ est fonction de la température pour différentes pressions $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$	114
Figure III.29 : Variation de la température de Debye en fonction de la température du composé $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$	115
Figure III.30 : Variation de la capacité thermique C_V en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$	116

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1: Position atomiques dans la phase cubique pérovskite Pm_3m	42
Tableau III.1: les paramètres cristallins utilisés dans le calcul des $LaCoO_3$, $LaFeO_3$ et $LaMnO_3$ orthorhombiques.....	59
Tableau III.2: Paramètres cristallins utilisés dans le calcul des $LaCoO_3$, $LaFeO_3$ et $LaMnO_3$ tétragonale.....	60
Tableau III. 3: Paramètre du réseau a en (\AA), le module de compressibilité B en (GPa) et l'énergie de cohésion E_{coh} calculés par l'approximation GGA avec spin polarisé, pour les composés $LaCoO_3$, $LaFeO_3$ et $LaMnO_3$, dans les structures : cubique, orthorhombique, et tétragonale comparés à d'autres résultats expérimentaux ou théoriques disponibles dans la littérature.....	64
Tableau III.4: Les énergies des bandes interdites en eV et leurs natures (gap) des pérovskites $LaCoO_3$, $LaFeO_3$ et $LaMnO_3$	66
Tableau III.5 : Moments Magnétiques Partiels, Totaux et Interstitiels de $LaBO_3$ ($B = Co, Fe, Mn$).....	78
Tableau III.6: Paramètre du réseau a en (\AA), le module de compressibilité B en (GPa) et d'autres paramètres calculés par les approximations GGA et GGA+U, pour les composés Ca_2CoNbO_6 , Ca_2CrNbO_6 et Ca_2MnNbO_6 comparés à d'autres résultats théoriques, ou expérimentales.....	92
Tableau III.7 : Les énergies des bandes interdites en eV et leurs natures (gap).....	94
Tableau III.8 Moments Magnétiques Totaux, Partiels et Interstitiels de $CaXNbO_6$ ($X= Co, Cr, Mn$).....	105

Introduction Générale

Introduction générale

Ce dernier siècle a été marqué par le développement scientifique et technologique, tel que la télévision HD, la téléphonie mobile, internet à haut débit, et d'autres applications dans l'industrie moderne comme la photovoltaïque, l'énergie renouvelable (panneaux solaires...), nanosciences, nanotechnologies, ... et d'autre domaine des capteurs et de l'électronique, qui ont augmenté le besoin de stockage de la chaleur et la capacité de transfert de l'information. Il devient alors essentiel d'utiliser des dispositifs électromécaniques et électroniques.

Pour cela, il est nécessaire de connaître la caractérisation des matériaux, qui sont la base de tout développement technologique, et qui feront la patte de tout dispositif électronique utilisé dans l'industrie moderne et technologique.

La classification des matériaux dépend de l'application souhaitée. En particulier, pour une application optoélectronique ou photovoltaïque on s'intéresse aux semi-conducteurs qui ont suscités un vif intérêt tant dans leur analyse expérimentale que dans leur développement théorique. Les semi-conducteurs ont permis une nouvelle alternative pour l'électronique moderne. C'est en fait la nature directe du gap d'énergie de la plupart de ces matériaux qui lui confère une place privilégiée dans le domaine de l'optoélectronique. De plus, la possibilité de réaliser des alliages binaires, ternaires ou encore quaternaires ou pérovskites a permis l'essor d'une multitude de choix pour réaliser de nouveaux dispositifs optoélectroniques pouvant couvrir une gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultraviolet avec des paramètres de maille assez variés.

Un intérêt tout à fait particulier a été porté depuis longtemps aux matériaux semi-métalliques pour une utilisation dans des dispositifs de spintronique, ou l'électronique de spin qui est toujours un sujet d'actualité et d'innovation permanente. Son potentiel industriel est important tels que les têtes de lecture de disques durs, les mémoires magnétiques non volatiles à accès aléatoire (MRAM) et les capteurs magnétiques. Les matériaux semi-métalliques présentent une forte polarisation en spin qui peut atteindre les 100%. Ces matériaux ont une grande valeur technologique dans plusieurs domaines d'application telle que les dispositifs de spintronique [1], ou l'électronique de spin, les réfrigérants magnétiques [2], [3] les capteurs magnétorésistifs [4], la réfrigération magnétique [5], les mémoires non volatiles, cellule voltaïques, condensateurs, sonars piézoélectriques, capteurs ultrasoniques, technologie de puissance, radiocommunication et médecine. A la lumière de ces explications, notre choix s'est fixé sur la famille des matériaux pérovskites (ABO_3).

Bien que cette thèse, s'inscrit dans le domaine de la modélisation théorique à l'échelle atomique des propriétés des solides, une famille d'oxydes complexes présentant un intérêt important au niveau fondamental. Parmi ces oxydes complexes, Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à deux familles de matériaux pérovskites de type ABO_3 , où A est un métal alcalin comme : Ca, Sr, Ba ou bien lanthanide comme : La et B est un métal de transition magnétique comme par exemple: Fe, Co, Ni, Mn ou Cr. Ces matériaux sont déjà utilisés dans le domaine des capteurs et de l'électronique. Bien qu'ils présentent tous à haute température la même structure cubique simple, l'intérêt pour ces composés réside en grande partie dans les distorsions structurales qu'ils peuvent développer à basse température. Et d'autre structure dérivée de la forme $A_2BB'O_6$ où B' est un alcalin terreux généralement non magnétique comme : Mo, W, Nb. La structure est définie par un arrangement régulier d'octaèdres BO_6 et $B'O_6$ au site substitutionnels alternant le long des trois directions du cristal et dont le cation A occupe les sites interstitiels. Ces oxydes présentent une variété de structures cristallines, autour de la température ambiante, leurs structures pourrait être: cubique ($Fm\bar{3}m$) comme par exemple Sr_2CrNbO_6 [6], tétragonale ($I4/m$) comme exemple Sr_2CoWO_6 [7] et monoclinique ($P2_1/n$) comme exemple Ca_2CoNbO_6 [8]. Comme ils présentent aussi des propriétés électriques et magnétiques qui comprennent; la métallicité, multiferroïcité, piézoélectricité, ferro/ferri/antiferromagnétisme (FM, FIM, AFM), magnétorésistance colossale [9, 10,11] et la réponse magnétoélectrique, et d'autres propriétés physiques intéressantes comme la conduction ionique, transition isolant→métal et métal→isolant, changement de structure sous pression et température, ... etc

Il est actuellement possible de définir les caractéristiques de plusieurs matériaux, en appliquant des méthodes de calculs théoriques bien spécifiées et adaptées selon les objectifs tracés, en allant de la mécanique classique vers la mécanique quantique.

Le but de notre travail de recherche est d'étudier certains matériaux basés sur les atomes de métaux de transition et terre rare.

Bien que ces composés ont été étudiés intensivement depuis plus de 50 ans, plusieurs questions fondamentales subsistent concernant leurs comportements à l'échelle microscopique. Plusieurs études théoriques ab-initio ont mené à des études plus vastes sur les oxydes de métaux de transition à structure pérovskite, et qui ont permis d'acquérir une compréhension à l'échelle atomique, et donné une vue globale à des avancées réalisées.

L'étude de différentes propriétés des matériaux solides comme les propriétés structurales, électroniques, optiques, mécaniques et thermodynamiques du solide, est devenue possible à

l'aide de l'exécution des traitements basés sur la mécanique quantique. Notamment, les simulations quantiques de premiers principes « *ab initio* » utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FPLAPW [12] développée par l'équipe de Schwarz, basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham permette d'obtenir des résultats satisfaisantes pour des systèmes fortement corrélés, et déterminer avec précision une large gamme de propriétés physico-chimiques de la matière. Ce qui offre une importance technologique des matériaux. En effet la DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la densité) est actuellement la théorie la plus utilisée dans les calculs *ab-initio* [13]. Elle permet d'obtenir une large gamme d'informations sur l'origine microscopique des propriétés des solides, et de bonnes prédictions structurales et énergétiques.

L'objectif principal de notre travail de recherche est l'étude des propriétés structurales, optoélectronique et magnétiques des oxydes-pérovskites LaBO_3 (B= Co, Fe, Mn) et double pérovskites Ca_2XNbO_6 (X=Co, Cr, Mn) basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec les approximations du gradient généralisé (GGA-PBE) plus le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ) comme potentiel d'échange-corrélation. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées dans la gamme de température 0 -1200 K en utilisant le modèle quai-harmonique de Debye moyennant le programme GIBBS [14].

Notre travail est devisé en deux parties :

La première partie est contribuée à l'étude structurale, électronique et optique, des oxydes de pérovskite, LaBO_3 , avec B=Co, Fe, Mn.

La deuxième partie porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des doubles pérovskites Ca_2XNbO_6 , X=Co, Cr, Mn.

Ces matériaux ont été largement étudiés depuis les années cinquante, vu qu'ils présentent de nombreuses transitions de la phase structurales. Nos matériaux sans stables dans la phase cubique, autrement dit, ils ont tous à température ambiante la même structure cubique, qu'elle est relativement moins étudiée.

Mis à part l'introduction et la conclusion générales, cette thèse s'articule autour de trois chapitres sont :

➤ Le premier chapitre, donne un aperçu sur cadre théorique suivi par le code de calcul utilisé au cours de ce travail, particulièrement les fondements de la DFT, plusieurs approximations ont été utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et

une description de code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, magnétiques, optoélectroniques et thermodynamiques de nos matériaux.

➤ Le second chapitre, présente des généralités sur les pérovskites ABO_3 et les doubles pérovskites $Ca_2AA'O_6$, et particulièrement, les matériaux $LaBO_3$, ($B = Co, Fe, Mn$), et $CaXNbO_6$, ($X = Co, Cr, Mn$), et leurs caractéristiques selon leurs domaine d'application. Ces deux premiers chapitres permettent d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension du sujet.

➤ Le chapitre trois regroupe tous les résultats de nos calculs avec une interprétation parallèle, suivi par une comparaison de ces derniers avec les résultats des autres travaux expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature.

Références Bibliographiques:

- [1] Bader, S.D., Parkin, S.S.P.: Spintronics. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 1, 71–88 (2010).
- [2] G.Sharma, T.S. Tripathi, J. Saha and S. Patnaik, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 368, 318-323 (2014).
- [3] V. Franco, J.S. Blzquez, B. Ingale and A. Conde, *Annu. Rev. Mater. Res.* 42, 305 (2012),
- [4] S. Jin, M. McCormack, T.H. Tiefel and R. Ramesh, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 6929-6933
- [5] G.V. Brown, *J. Appl. Phys.* 47(1976) 3673,
- [6] *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, Vol. 92 1057
- [7] R.P. Borges, R.M. Thomas, C. Cullinan, J.M.D. Ceoy, R. Suryanarayanan, L. Ben-Dor, L. P-Gaudart and A. Revcolevski, *J. Phys. Condens. Matter* 11, 445 (1999).
- [8] R. Shaheen, J. Bashir / *Solid State Sciences* 12 (2010) 1496e1499
- [9] K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, *Nature* 395, 677 (1998).
- [10] M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor and K.R. Poeppelmeier, *Prog. Solid State Chem.* 22, 197-233 (1993).
- [11] M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa and M. Takano, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 8889 (2005).
- [12] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat (Wien, Austria).
- [13] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, *Hartree-Fock, ab-initio treatment of crystalline systems*, springer-Verlag (1986)
- [14] Bouadjemi, B., Bentata, S., Abbad, A., Benstaali, W., Bouhafs, B.: *Solid State Commun.* 168, 6 (2013).

Chapitre I

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Ce chapitre présente les fondements théoriques de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité sur laquelle repose le code FP-LAPW. Décrivant les approximations quantiques fondamentales utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ensuite, nous proposons quelques approximations comme GGA, GGA+U et mBJ qui sont implémentées dans le code wien2k, ainsi le modèle quasi harmonique de Debye dans le code GIBSS.

I.1 Introduction :

De nombreuses et différentes techniques de calcul au niveau atomique sont apparues au cours des dernières décennies, elles sont basées principalement sur une description empirique des interactions entre les électrons et les noyaux, que nous pouvons distinguer et classer en trois modèles selon la nécessité de chaque méthode, des résultats expérimentaux, ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques nécessitent des résultats expérimentaux, et les données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio, basées uniquement sur les données fondamentales (densité électronique et l'énergie totale de l'état fondamental), elles diffèrent par le choix des fonctions enveloppes, parmi elles, celles des méthodes linéarisées comme la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FL-LAPW)

Ce chapitre a pour but de présenter le cadre théorique de l'une des méthodes ab-initio qui semblent bien adaptées à l'étude des matériaux ioniques et le calcul des structures de bandes, et tout système ayant des états électroniques indépendant de l'arrangement local des atomes, qui a pour but fondamental le calcul des propriétés structurales, électroniques des systèmes complexes. Un simple modèle physique est limité pour résoudre les problèmes d'une vaste série des matériaux. Le traitement s'est fait en faisant appel tout d'abord à une série d'approximations quantiques introduites par Borh-Oppenheimer en 1927[1], et Hartree en 1928 et Hartree-Fock [2-3] en 1930, pour résoudre l'équation de Schrödinger [4-5] d'un système complexe. Par la suite nous définissons le concept de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui se base particulièrement sur les théories d'Hohenberg-Kohn [6] en 1964, et Kohn-Sham [7] en 1965. Ensuite, nous proposons quelques approximations comme l'approximation de la Densité Locale (LDA), l'approximation de gradient généralisé (GGA) et avec la correction d'Hubbard (GGA+U), plus le Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ), et finalement, nous décrivons les divers choix possibles selon la base des fonctions d'onde et la forme du potentiel, particulièrement, les méthodes linéarisées comme la méthode des ondes planes linéarisées augmentée (LAPW) [8] couplées au potentiel total (FP) qui sont implémentées dans le code wien2k.

L'étude des propriétés structurales d'un matériau à N corps, où les interactions entre les électrons et les noyaux sont fortement corrélés, se fait par la résolution de l'équation de Schrödinger, d'où est apparu la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), fondée sur un principe explicite de la structure électronique, son concept de base est : l'énergie totale d'un système est en fonction de la densité électronique, c'est en fait le modèle de Thomas [9] et Fermi [10] exprimé en 1927, où les interactions électroniques sont traitées d'une manière classique, et l'énergie cinétique est calculée en considérant que la densité électronique est homogène, puisque la densité électronique n'est toujours pas homogène, il était indispensable d'introduire d'autres théories profondes suite au modèle de Thomas-Fermi.

Un tel système ayant un nombre important d'atomes et une forte interaction entre les atomes, nécessite une approche intermédiaire entre les calculs empirique et les calculs ab initio : la méthode quantique qui repose sur l'Hamiltonien explicitée dans les orbitales atomiques localisées minimales. Empirique, parce qu'elle introduit des paramètres ajustables dans lesquels la difficulté principale de la théorie réside.

I.2 Equation de Schrödinger :

Les méthodes ab-initio servent à prédire la structure électronique des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique à plusieurs corps, sans utiliser de variable ajustable. L'objectif est de modéliser un système quantique possédant N_n noyaux, de charge Z_n et de masse m_n et de N_e électrons en interaction coulombienne.

L'énergie E et la fonction d'onde Ψ d'un système quantique est décrite par l'équation de Schrödinger (1887-1961) suivante [4]:

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (\text{I.1})$$

Où :

Ψ_n la fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n , avec n est le nombre entier introduisant la quantification du système.

H est l'opérateur Hamiltonien du système (noyaux + électrons) s'écrit en générale comme :

$$H = T_n + T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{nm} \quad (\text{I.2})$$

Avec :

V_{nn} : représente l'interaction noyaux-noyaux,

T_n : l'énergie cinétique des noyaux,

V_{en} : est l'interaction électrons-noyaux,

V_{ee} : d'interaction électrons-électrons

T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

Le développement de l'Hamiltonien d'un système s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla^2(R_{\alpha})}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2(r_i)}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\beta < \alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha,i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - r_i|} \quad (\text{I.3})$$

\hbar la constante de Plank, donnée par $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

M_i : la masse du noyau i , Z_i et Z_j sont les nombres atomiques des noyaux i et j respectivement.

r_i ($i=1, \dots, n$) définissent la position des électrons, n est le nombre d'électrons.

R ($\alpha=1, \dots, N$) : présente la position des noyaux, et N est le nombre d'atomes dans le système.

Les indices i et j correspondents aux électrons et aux noyaux.

Non seulement la résolution de l'équation (I.1) rejoint la résolution d'un problème à N corps, mais en plus l'existence du terme d'interaction électron-électron, rendent la résolution de l'équation de Schrödinger plus complexe, autrement dit, il est impossible d'obtenir les énergies fondamentales. Ce qui oblige de passer par une série d'approximations.

La masse des noyaux et des électrons nous permet de justifier l'approximation de Bohr-Oppenheimer.

I.3 Approximation de Born et Oppenheimer :

L'approximation de Born et Oppenheimer en 1927 [1] est basée sur la différence d'inertie entre les électrons et les noyaux, par conséquent les noyaux sont plus massifs que les électrons $m_p=1836m_e$, ce qui fait que leur mouvement est moins accéléré que ceux des électrons et leur énergie cinétique est faible, ainsi leur énergie potentielle est constante, et les électrons réagissent quasi instantanément. Ce fondement théorique conduit Born et Oppenheimer à proposer une simple résolution de l'équation de Schrödinger (I.1), en partageant la partie nucléaire de la partie électronique.

L'hamiltonien d'un système donné par l'équation (I.3), s'écrit sous la forme de la somme des deux parties, comme suit :

$$H = H_e + H_n \quad (\text{I.4})$$

Où :

H_e et H_n présentent les Hamiltoniens électronique et nucléaire respectivement. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} \quad (\text{I.5})$$

$$H_n = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N_n} \nabla_a^2 + \sum_{a=b}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} \quad (\text{I.6})$$

Ainsi la fonction d'onde s'écrit comme le produit des deux fonctions :

$$\Psi = \Psi_e \Psi_n \quad (\text{I.7})$$

L'énergie moléculaire totale est la somme des énergies, nucléaire et électronique, s'écrit comme suit :

$$E = E_e + E_n \quad (\text{I.8})$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \right\} \Psi = E_e \Psi \quad (\text{I.9})$$

Le problème comporte la résolution de l'équation de Schrödinger électronique, même avec cette approximation, l'existence du terme associé à l'interaction électron-électron rend la solution analytique plus difficile.

I.4 Approximation de Hartree (1928):

Hartree [2] a résolu l'équation de Schrödinger en supposant que chaque électron se comporte comme s'il était seul dans un potentiel moyen créé par tous les autres électrons, c'est-à-dire l'approximation des électrons libres. Dans ce cas la fonction d'onde à N électrons est le produit direct des fonctions d'onde mono-électronique $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$

$$\Psi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{I.10})$$

L'Hamiltonien électronique donné par l'équation (I.5), s'écrit comme la somme des Hamiltoniens à un électron :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a|} \right) \quad (\text{I.11})$$

L'équation de Schrödinger mono électronique dans l'approche de Hartree est définie comme suit :

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.12})$$

Le premier terme de cette équation, correspond à l'énergie cinétique $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ le potentiel qui subit l'électron, nommé effectif, en outre ce potentiel doit prendre en considération l'interaction électron-noyau :

$$V_N(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (\text{I.13})$$

Où :

\mathbf{r} et \mathbf{R} expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement.

Pour les autres électrons, selon l'approximation de Hartree, ces électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\mathbf{r}')$, où l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\mathbf{r}')$ (potentiel de Hartree), dérivant de l'ensemble des électrons voisins défini par :

$$V_H(\mathbf{r}) = -e \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{I.14})$$

La somme des contributions nous donne le potentiel effectif donné par :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \quad (\text{I.15})$$

Remarquons que dans l'équation (I.13) le terme à un seul centre tandis que l'équation (I.14) le terme à deux centre \mathbf{r} et \mathbf{r}' .

Les fonctions propres résultantes de la solution de l'équation (I.12) permettent un calcul d'une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.16})$$

La fonction d'onde, la densité électronique et le potentiel de Hartree sont interdépendantes. Ce qui empêche le calcul simultanément avec une méthode directe. Dans ce cas il faut faire appel à une autre approche.

I.5 Approximation de Hartree-Fock :

Fock [3] en 1930 a rectifié le modèle de Hartree, dont il a montré qu'il a négligé le terme d'échange dû à la forme antisymétrie de la fonction d'onde. Fock a présenté la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [11], il a combiné linéairement les fonctions d'onde des électrons libres afin d'arriver au concept de Pauli [12] :

$$\Psi_{el}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_n(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_n) & \dots & \varphi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.17})$$

L'énergie peut s'écrire comme :

$$E_{HF}(\mathbf{r}) = \langle \varphi_{\text{él}}(\{\mathbf{r}\}) | H | \varphi_{\text{él}}(\{\mathbf{r}\}) \rangle = \sum_i \mathbf{H}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) \quad (\text{I.18})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{H}_i = \int d\mathbf{r} \varphi_i(\mathbf{r})^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{él-nu}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) \\ \mathbf{J}_{ij} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}') \\ \mathbf{K}_{ij} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \varphi_i(\mathbf{r}') \varphi_i^*(\mathbf{r}') \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{array} \right. \quad (\text{I.19})$$

Le terme \mathbf{J}_i est l'intégral de Coulomb, présent dans l'approximation de Hartree, mais \mathbf{K}_{ij} est le terme de Fock (intégral d'échange), qui résulte de la nécessité d'anti symétrie la fonction d'onde.

Afin de calculer les fonctions d'onde $\Psi_i(\mathbf{r})$ par l'utilisation du concept de minimisation de

$$\delta (E_{HF}(\mathbf{r}) - \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle - \delta_{ij})) = 0 \quad (\text{I.20})$$

Rayleigh- Ritz l'équation (I.17) devient [13] :

$$[\mathbf{T}_{\text{él}} + V_{\text{él-nu}} + V_{\text{Hartree}} + V_{\text{Fock}}(\{\Psi(\mathbf{r})\})] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.21})$$

En diagonalisant la matrice ci-dessus des multiplicateurs de Lagrange λ_{ij} , en obtenant l'équation mono électronique de Fock :

$$\text{Avec : } \left\{ \begin{array}{l} V_{\text{Hartree}} = \sum_j \int d\mathbf{r}' \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \\ V_{\text{Fock}} = \left[\sum_i \int d\mathbf{r}' \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] \frac{\varphi_j(\mathbf{r})}{\varphi_i(\mathbf{r})} \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{array} \right. \quad (\text{I.22})$$

I.6 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

Le principe de la DFT exprime l'énergie totale d'un système électronique en fonction de sa densité électronique. C'est en fait un modèle ancien datant particulièrement des travaux de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi en 1920 [9-10], qui a été reformulé dans les années soixante

par Hohenberg et Kohn [6] et par Kohn et Sham [7]. La DFT [14-15] est devenue l'une des méthodes applicable dans la physique du solide et dans l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques, et thermodynamiques. Cette théorie a été particulièrement évoluée dans le domaine de la mécanique quantique (application des équations de Schrödinger [4] et approximation de Born-Oppenheimer [1]) en raison de son utilisation possible dans le code de calcul numérique ab-initio et la fiabilité de ses résultats dans le calcul des paramètres physique dans un système complexe.

La DFT remplace les méthodes de calcul traditionnelle basées sur la fonction d'onde multiélectronique, elle dépend juste de $3N$ variables, c'est-à-dire la densité électronique est en fonction de seulement $3N$ inconnus où N est le nombre d'électrons considérés, tandis que la DFT permet de résoudre un problème à plusieurs corps, en outre elle permet de calculer l'énergie totale de l'état fondamental d'un système d'électrons en forte interaction entre eux. D'où le déplacement des électrons ne se fait pas indépendamment les uns des autres, ils ont un mouvement corrélé. Ce qui est remarquable dans cette théorie est qu'elle a un concept variationnel, autrement dit, elle considère la densité électronique d'un système à l'état fondamental variable et décrit tous les autres paramètres en fonction de cette variable ce qui conduit au théorème de Hohenberg et Kohn [6]. Ces auteurs ont prouvé que toutes les propriétés, et en particulier l'énergie de l'état fondamental non dégénéré d'un tel système, sont entièrement déterminées par la densité électronique. La corrélation de l'énergie par rapport à la densité n'est toujours pas connue, mais la valeur exacte de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, conduit à l'énergie minimale du système. Alors l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$, est une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$.

1.6.1 Théorèmes d'Hohenberg et Kohn:

Hohenberg et Kohn reformulèrent la DFT en 1964 dans leur article [6], cette reformulation est fondée sur les principes de la théorie de la fonctionnelle sous forme de deux théorèmes, par la suite Kohn et Sham présentèrent une approche sous forme d'une résolution analytique de l'équation de Schrödinger [4] :

a) Premier théorème :

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

L'énergie s'écrit comme suit:

$$E_{HF}[\rho(\mathbf{r})] = F_{HF}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.23})$$

Où :

$\int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})$: présente l'interaction noyau-électron.

$F[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de la densité $\rho[\mathbf{r}]$ indépendant du potentiel extérieur V_{ext} , comporte les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{el}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.24})$$

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$: est l'énergie d'échange et de corrélation.

$E_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})]$: est la répulsion coulombienne électron-électron.

$T[\rho(\mathbf{r})]$: est l'énergie cinétique du système.

Le calculer d'énergie à l'état fondamental pour un potentiel externe donné, fait appel au principe variationnel, au lequel se fonde le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

b) Deuxième théorème :

«La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système a plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.»

Ce théorème indique le principe variationnel, où la fonctionnelle de l'énergie globale $E[\rho(\mathbf{r})]$ est minimale, quand la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ correspond à celle de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$, ce qui donne:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.25})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (\text{I.26})$$

Avec :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.27})$$

Le premier terme définit la valeur moyenne de l'énergie cinétique, le deuxième terme est l'interaction coulombienne de Hartree, et le troisième terme présente l'énergie d'échange et de corrélation.

Par conséquent l'équation fondamentale de la DFT s'écrit comme :

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right] = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + \left[\frac{\partial F[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right] \quad (\text{I.28})$$

Avec :

$$\left[\frac{\partial F[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right]_{\rho(\mathbf{r})=\rho_0(\mathbf{r})} = \mathbf{0} \quad (\text{I.29})$$

$F[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons.

La résolution de l'équation (I.26) nécessite la connaissance de $F[\rho(\mathbf{r})]$, malheureusement les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent aucun résultat.

I.6.2 Approche de Kohn et Sham :

L'approche de Kohn et Sham a été proposée en 1964 [7], suite aux travaux de Hohenberg et Kohn, son concept fondamental est de remplacer un système réel à N électrons en interaction dans un potentiel externe $V_{eff}(\mathbf{r})$, par un système auxiliaire fictif à N électrons (système de Kohn et Sham) d'électrons sans interaction mais de même densité électronique que le système réel.

L'équation de Schrödinger dans le cadre de la théorie de Kohn et Sham est sous la forme

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle \quad (\text{I.30})$$

La résolution numérique de l'équation (I.30) est effectuée selon un processus itératif (Figure I.1).

ε_i : est l'énergie d'une orbitale de Kohn-Sham,

V_{eff} Le potentiel effectif s'écrit sous la forme suivante :

$$\widehat{V}_{eff} = \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{xc} \quad (\text{I.31})$$

\widehat{V}_{ne} et \widehat{V}_{ee} : Sont les interactions électron-noyau, et électron-électron respectivement

Le \widehat{V}_{eff} potentiel d'échange-corrélation donnée par la dérivée fonctionnelle de l'énergie E_{xc} par rapport à la densité ρ

$V_{xc}(\mathbf{r})$: est le potentiel d'échange-corrélation donnée par la dérivée fonctionnelle de l'énergie E_{xc} par rapport à la densité ρ :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.32})$$

La fonctionnelle d'énergie est donnée par la relation suivante:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{ks}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.33})$$

Où :

$E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$: Est l'énergie potentielle de répulsion électron-électron

$\epsilon_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$: L'énergie potentielle d'attraction noyau-électron

$T_{ks}[\rho(\mathbf{r})]$: L'énergie cinétique de l'état fondamental du système fictif est :

$$T_{ks} = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i^{kx} | \nabla^2 | \varphi_i^{kx} \rangle \quad (\text{I.34})$$

φ_i^{kx} : est un spin orbitale de Kohn-Sham.

ρ : Densité électronique peut être calculée à partir des orbitales Kohn-Sham comme la somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.35})$$

n_i : Occupation d'orbitale i .

La méthode de Kohn et Sham donne des résultats exacts du problème à N électrons en interaction, mais le terme V_{xc} ne présente aucune formulation explicative [15], dont le calcul de la fonctionnelle d'échange et corrélation E_{xc} est impossible, alors il est nécessaire d'aboutir à d'autres approximations.

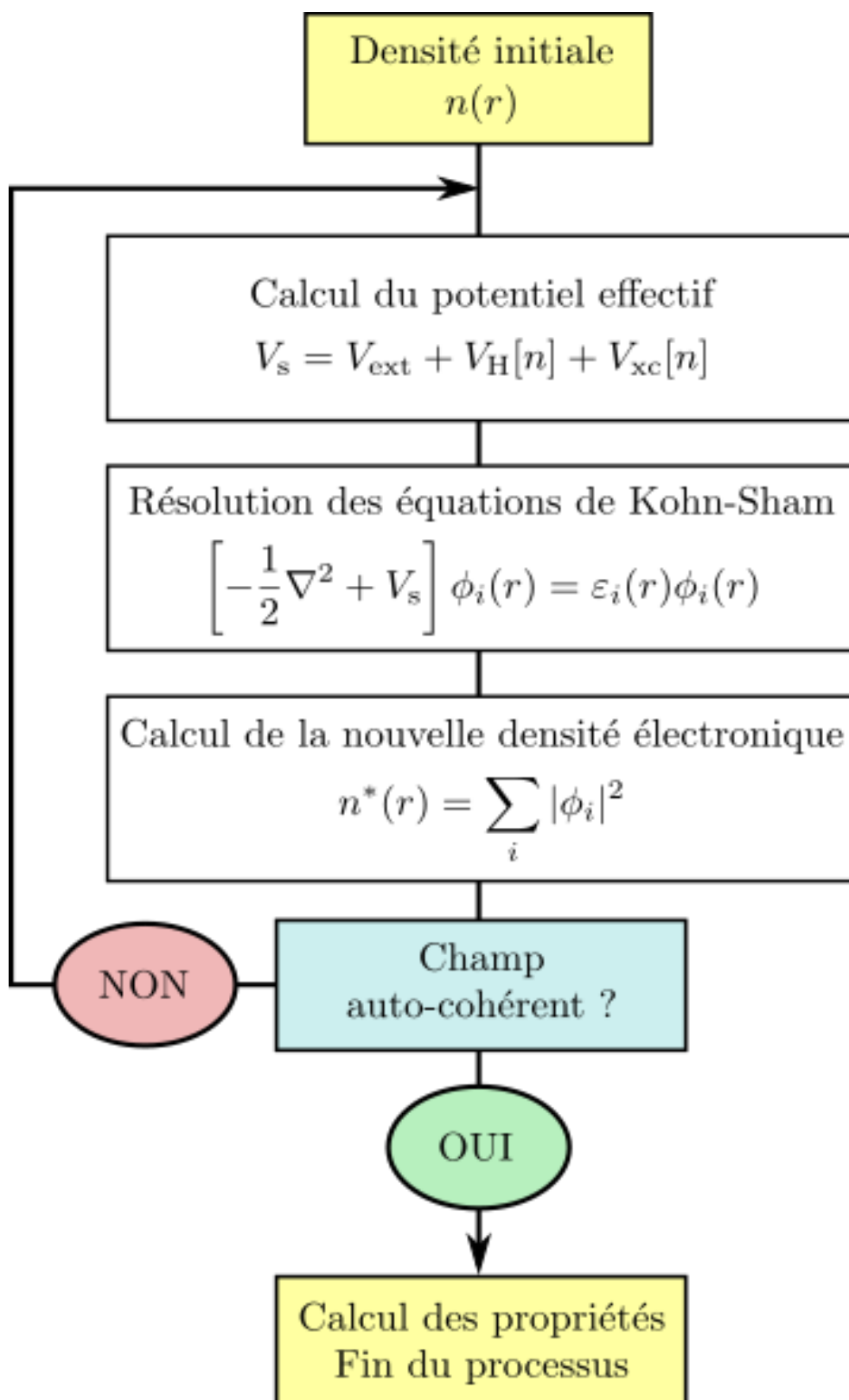


Figure I.1 : Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.

I.6.3 Le potentiel de Coulomb :

Dans l'équation de Kohn-Sham, le potentiel V_c utilisé comporte le potentiel de coulomb et potentiel d'échange et corrélation, défini comme suit :

$$V_c(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \quad (\text{I.36})$$

Où :

V_H, V_N sont les potentiels de Hartree, et nucléaire respectivement.

Et $V_c(\mathbf{r})$ est déterminé en fonction de la densité de charge par la résolution de l'équation de Poisson :

$$\Delta V_c(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (\text{I.37})$$

La résolution de cette équation se fait dans un espace réciproque à l'espace réel, dont l'équation de Poisson est la diagonale, et la solution devient plus simple :

$$V_c(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{G^2} \quad (\text{I.38})$$

I.6.4 Potentiel d'échange-corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation se présente de façon linéaire et se détermine dans l'espace diagonal. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue par la transformation de la série de Fourier. Afin de déterminer le potentiel d'échange et de corrélation plusieurs approximations étaient proposées.

I.7 Différents types de fonctionnelles d'échange et de corrélation :

I.7.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) LDA [16-17] fut introduite par Kohn et Sham en 1965, elle repose sur le fait que tous les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur de la densité locale $\rho(\mathbf{r})$, où la densité est traitée comme étant constante.

La LDA suppose que la densité électronique d'un gaz non uniforme est considérée comme uniforme de manière à ce qu'elle soit décomposée en tout point r de l'espace, l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (inhomogène), est égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de densité identique. Par conséquent, l'énergie totale d'échange et corrélation du gaz inhomogène s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] [\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{I.39})$$

Où :

$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ Est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz homogène avec une densité constante [18]:

En combinant les équations (I.32) et (I.39), nous obtenons l'expression du potentiel d'échange-corrélation dans le cadre de la LDA comme :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.40})$$

La LDA suppose que $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ est purement local, donc cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.41})$$

Les deux termes présentent les énergies de corrélation, et d'échange respectivement.

Cette fonctionnelle fut déterminée par Wigner [19], Ceperly-Alder [20], Perdew [21], Kohn-Sham [7], Hedin-Lundqvist [22] et Perdew-Wang [23].

La LDA était la fonctionnelle locale la plus utilisée jusqu'à 1992 avec l'apparition de la fonctionnelle de Perdew-Wang, mais elle est incapable de décrire correctement les systèmes fortement corrélés, en particulier les composantes des métaux de transitions de type isolant, ou isolant à transfert de charge. C'est pourquoi d'autres termes devraient être réintroduits dans l'expression d'échange et corrélation, c'est l'outil des méthodes dites GGA.

I.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La fonctionnelle du gradient généralisé (GGA) [14], est une suite et amélioration de la fonctionnelle de la densité locale (LDA). Les résultats de la LDA ne sont pas fiables dans tous les cas, en raison que la LDA se base sur le modèle du gaz de densité électronique homogène. Cependant la plupart des systèmes atomiques et moléculaires sont différent, et d'une manière générale, tous les systèmes réels sont inhomogènes, ça veut dire que la densité électronique contient une variation spatiale. D'où vient l'idée de la GGA pour corriger l'expression de l'énergie d'échange et corrélation qui se fonde uniquement sur la densité locale par une autre expression qui se base sur la densité et son gradient. En s'appuyant sur le gradient pour obtenir les propriétés électroniques désirées. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation GGA de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3r \quad (\text{I.42})$$

Où :

$\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$, étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tient compte du spin, l'équation précédente devient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3 \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow] \quad (\text{I.43})$$

Il existe plusieurs versions de la GGA, où les fonctionnelles de la GGA sont réalisées par deux façons : la première procédure est purement empirique, elle nécessite une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus, la deuxième procédure admet des fonctionnelles fondées sur les principes de la mécanique quantique. Parmi ces versions celle de Perdew-Burk-Ernzerhof [24] qui ont exhibé une version développée sans paramètres empiriques. Elle est caractérisée par la densité électronique locale et son gradient du premier et second ordre inclus dans leur élément d'amélioration.

Malgré l'efficacité de l'approximation de la GGA, mais ces résultats ne sont pas souvent fiables, elles échouent toujours à calculer la largeur des bandes interdites, cela signifie que la DFT ne traite pas les états excités, autrement dit, l'approximation du gradient généralisé ne prend pas en considération la discontinuité du potentiel échange-corrélation.

I.7.3 Approximation du gradient généralisé avec la correction de d'Hubbard (GGA+U) :

Les approximations précédentes sont limitées, elles sont insuffisantes pour améliorer systématiquement le traitement d'énergie d'échange et corrélation. Le problème persiste dans quelques matériaux dont les électrons sont localisés fortement (orbitales d ou f), comme les oxydes des métaux de transition. Le problème peut être résolu en utilisant l'une des méthodes proposées qui est celle de la GGA+U, son principe est d'ajouter un Hamiltonien, qui définit l'interaction coulombienne entre les atomes fortement liée, de type Hubbard dite type de Hartree-Fock, traité dans un champ moyen, applicable aux orbitales d ou f, cela permet non seulement la correction des erreurs de la DFT, en plus l'ouverture des gaps de ces matériaux.

En outre il est montré que les approches DFT+U [25] prennent en considération l'anisotropie orbitale de l'interaction coulombienne, ce qui conduit à décrire les effets de polarisation orbitale qui joue un rôle important sur l'anisotropie magnétique.

I.7.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ :

Pour déterminer la structure électronique d'un système, il faut résoudre d'abord l'équation de Kohn et Sham. Plusieurs approximations de différents potentiels d'échange et corrélation ont été présentés. La version la plus récente a été proposée par Becke et Johnson [26] qui a été publiée par Tran et Blaha en 2009 [27]. La version du potentiel mBJ (modified Becke Johnson Potentiel), dite aussi TB : Tran-Blaha[27] a été implémentée dans le code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha ont vérifié le potentiel d'échange et corrélation proposé par Becke et Johnson (BJ), ils ont découvert que le potentiel de corrélation LDA combiné au potentiel (BJ) donne des énergies de gap sous-estimées. Pour améliorer ces résultats Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha s'exprime par :

$$V_{\sigma,\chi}^{mBJ}(\mathbf{r}) = c V_{\chi,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{I.44})$$

Où :

La densité des électrons est défini par :

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\varphi_{i,\sigma}|^2$$

Et la densité de l'énergie cinétique est donné par :

$$T_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \varphi_{i,\sigma} \nabla \varphi_{i,\sigma}$$

Le potentiel de Beck-Rossel [28] est donné par :

$$V_{\sigma,\chi}^{mBJ}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left[1 - e^{\chi_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} \chi_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-\chi_{\sigma}(\mathbf{r})} \right] \quad (\text{I.45})$$

Ce potentiel a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange.

L'indice σ est la notation de spin.

Le terme χ_{σ} est calculé par $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$, $\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$, et $\mathbf{t}_{\sigma}(\mathbf{r})$, et le terme b_{σ} est déterminé par la relation suivante :

$$b_{\sigma} = \left[\frac{\chi_{\sigma}^3 e^{-\chi_{\sigma}}}{(8\pi\rho_{\sigma})} \right] \quad (\text{I.46})$$

Et le paramètre c sera calculé de façon dépendant linéairement de la racine moyenne de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}$ [29].

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r})} d^3 r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.47})$$

α et β sont deux coefficients indépendantes obtenus par l'ajustement aux résultats expérimentaux, donnés par ($\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} le volume de la maille élémentaire.

Le coefficient c est nécessaire pour le calcul des propriétés électroniques et la structure de bande. Il dépend de l'énergie du gap, c'est-à-dire si ce coefficient diminue, l'énergie du gap diminuera.

I.8 Méthodes des ondes planes linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW):

Le calcul d'énergie totale est conditionné par la connaissance de la densité électronique d'un système, en tenant compte de la formation des orbitales liantes et anti-liantes et la distribution orbitales des électrons, on génère les propriétés structurales des systèmes que nous désirons calculer, dans un code présenté dans cette thèse qui est le code Wien2k, ce qui conduit à utiliser une base d'ondes planes combinée à un potentiel total qui sert à résoudre l'équation de Kohn-Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les propres valeurs d'un système à N corps, au lieu d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité pour traiter les électrons de cœur (les états de cœurs, proches du noyau, fortement corrélés), et les états de valence. Et dans ce qui suit, nous allons brièvement présenter une des méthodes de résolution, qui est à la base de la méthode des ondes planes augmentées (APW) introduite par Slater [30-31], qui a remarqué que le potentiel et les fonctions d'ondes devraient être du genre 'Muffin-Tin' (sphère) situé près du noyau atomique, puis elle a été développée par Andersen [32] qui a utilisé les méthodes linéaires LAPW (Augmented Plane Wave), cette méthode s'avère performante pour calculer les propriétés structurales des matériaux, et donne des résultats fiables pour les ternaires des métaux de transition, et les oxydes binaires, surtout pour l'étude des propriétés des pérovskites et doubles pérovskites cubiques présentées dans ce travail, et la deuxième méthodes mathématiques de l'équation de Kohn-Sham, qui permettent d'accéder à $\rho(\mathbf{r})$ en appuyant sur leurs spécificités intrinsèques, consiste à éliminer le calcul du potentiel dans la région de cœur .:

I.8.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode des ondes planes augmentées (APW) est une méthode développée par Slater [11] en 1937, sa notion décrit le potentiel cristallin et les fonctions d'onde au voisinage du noyau atomique sont sous la forme de Muffin-Tin (MT). Cette méthode consiste à sectionner la maille élémentaire en deux régions (**Figure I.2**) [33]:

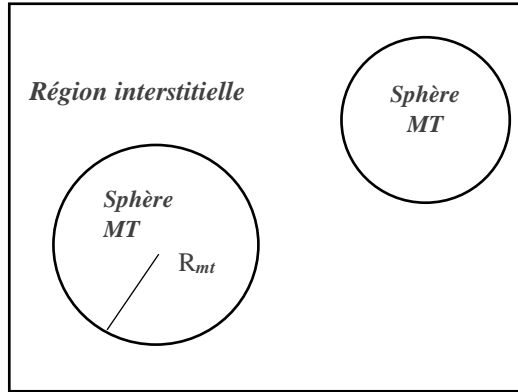


Figure I.2 : Potentiel Muffin-Tin (MT)

- Une région de sphère atomique S de rayon R_{mt} , près du noyau, cette sphère dite Muffin-Tin, le potentiel et les fonctions d'onde sont identiques à ceux d'un atome isolé, d'où le potentiel a une symétrie sphérique, et les fonctions d'onde sont développées ; la solution de l'équation de Schrödinger est radiale.
- Une région interstitielle hors des sphères, le potentiel est considéré constant :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r < R_{mt} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{I.48})$$

Où :

Ω : Le volume de la maille élémentaire.

\mathbf{K} : le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible.

$C_{\mathbf{G}}, A_{lm}$: Les paramètres du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

\mathbf{G} : Le vecteur du réseau réciproque.

$U_l(r, l)$: La solution radiale de l'équation de Schrödinger pour la section radiale, qui peut s'écrire de la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r, E_l) = 0 \quad (\text{I.49})$$

$V(r)$ présente le potentiel sphérique, $U_l(r)$ sont des fonctions orthogonales à tout état propre d'Hamiltonien identique qui disparaît à la limite des sphères.

En outre les modifications apportées par Slater [31], [34-35] des fonctions selon les régions sont dues au fait que les ondes planes sont présentées sous forme de solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant, alors que dans le cas du potentiel sphérique les fonctions radiales le sont aussi lorsque E_l est une valeur propre.

L'approche de Muffin-Tin [36] donne des résultats exacts pour les matériaux hcp (hexagonal) et cfc (cubique à face centré). Les paramètres A_{lm} sont déterminés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle pour assurer une suite à l'extrémité des sphères. Cependant, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des paramètres C_G des ondes planes dans les régions interstitielles, après le calcul nous trouvons :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R)} \sum_G C_G J_l(|\mathbf{k} + \mathbf{g}|R) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (\text{I.50})$$

Où :

J_l est la fonction de Bessel d'ordre l , et l'origine est au centre de la sphère, donné par :

$$J_l(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad (\text{I.51})$$

Les fonctions individuelles qui sont indiquées par C se comportent comme des ondes planes dans les régions interstitielles, et les fonctions radiales dans les sphères sont nommées ondes planes augmentées.

La convergence de cette base est contrôlée par deux coefficients : cut-off ($R_{mt}K_{max}$), où le R_{mt} est le rayon atomique sphérique le plus petit dans la maille élémentaire, K_{max} est la coupure des ondes planes dans la région interstitielle, et le deuxième coefficient I_{max} la coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-tin.

La méthode APW créée montre quelques complications de calcul, comme les coefficients A_{lm} qui possèdent le terme $U_l(R_{mt})$ au dénominateur. Il est facile d'obtenir les valeurs de l'énergie E_l dans lesquelles le terme $U_l(R_{mt})$ s'annule à la frontière de la sphère muffin tin, qui indique un problème d'asymétrie cela entraîne des difficultés numériques quand les bandes apparaissent près de l'asymétrie.

Afin de surmonter ces problèmes, différentes modifications étaient introduites dans la méthode APW, comme celles présentées par Koelling [37] et Andersen [38].

I.8.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) :

Les fonctions d'ondes de la méthode APW [11] et LAPW [8], [39] sont représentées différemment dans la région sphérique, autrement dit, les fonctions d'onde sont présentées à l'intérieur de la sphère Muffin Tin par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_l en satisfaisant la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l-1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{I.52})$$

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

Où :

$V(r)$ est la partie radiale de l'harmonique du réseau pour $l=0$. La condition aux limites vérifiée est : $rU_l(0)=0$.

Autrement dit, les fonctions radiales et leurs dérivées assurent à la surface de la sphère MT une continuité avec les ondes planes à l'extérieur. Les fonctions finales de la méthode LAPW sont définies comme suit :

$$\begin{cases} \varphi_s(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \\ \varphi_l(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{I.53})$$

Où :

E_l sont fixées, ce qui permet de calculer les moments angulaires de coupure (cutoff) l_{max} et celui des ondes planes utilisées G_{max} .

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $U_l(r)$. Ils sont de nature similaire avec celle des A_{ml} .

Les fonctions LAPWs sont considérées comme des ondes planes dans les régions interstitielles comme dans l'approximation APW, tandis qu'à l'intérieur des sphères les fonctions sont bien plus adaptées que les fonctions APW. Cependant si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs formées

d'une fonction radiale unique. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l [40-41]:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E_l, r) + \mathcal{O}((E - E_l)^2) \quad (\text{I.54})$$

Où $\mathcal{O}((E - E_l)^2)$: est l'erreur quadratique énergétique.

L'erreur introduite dans le calcul de la fonction d'onde et l'énergie, est de l'ordre $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$, respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base pour traiter toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie relativement large, et avec une seule valeur de E_l . Dans le cas où ceci est impossible, l'intervalle d'énergie peut être divisé en plusieurs fenêtres énergétiques, où la solution sera séparément obtenue.

Dans le cas relativiste, les corrections relativistes servent uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW [41] les effets relativistes sont pris en compte juste à l'intérieur de la sphère MT et sont négligeables à l'extérieur de la sphère. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le Cut-off dans l'espace des k .

I.8.3 Principe de la méthode FP-LAPW :

Les méthodes présentées précédemment APW et LAPW utilisent des approximations du potentiel introduites dans l'hamiltonien sous la forme :

$$V(r) = \begin{cases} V_0^{MT}(r) & r < R_{mt} \\ V_0 = \text{constant} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{I.55})$$

Le potentiel n'est pas forcément sphérique dans les sphères, et constant entre elles. Les résultats de ces méthodes à potentiel total sont précis pour le calcul de l'énergie totale, néanmoins cette méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Planes Waves) [42] permet à la fois une description complète du potentiel, en plus des électrons. Afin d'apporter une forme au potentiel, ainsi que la densité de charge, aucune approximation n'a été proposée, alors il était très important de développer ce dernier en harmonique sphérique et en séries de fourrier dans la région interstitielle, de ce fait elle assure la continuité du potentiel $V(r)$ à la surface de la sphère MT :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_{lm}^{MT}(\mathbf{r})Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) & r < R_{mt} \\ \sum_g V_g e^{igr} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{I.56})$$

Il est facile de déduire le potentiel de coulomb pour une densité de charge donnée sans passer par des approximations sur la forme du potentiel.

La densité de charge est exprimée de la même manière que $V(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \rho_{ml}^{MT}(\mathbf{r})Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) & r < R_{mt} \\ \sum_g \rho e^{igr} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{I.57})$$

I.8.4 Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

Les fonctions U et \dot{U} sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est valable que s'il n'y a pas d'états de cœur de même valeur que l , et par conséquent, ce sera difficile de différencier entre les états de valence et les états de semi-cœur. Ce problème n'a pas été traité par la méthode APW, alors que le fait que certains états de cœur sont non orthogonaux, cela impose un choix délicat de E_l dans la méthode FP-LAPW. Dans ce cas, le calcul devrait être effectué en fixant E_l . Afin de résoudre ce problème, il est nécessaire d'utiliser un développement en orbitales locales. Puisque cette option n'est pas disponible dans tous les programmes alors il est important de choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Comme les bandes d'énergie ont des orbitales différentes, les divers valeurs de E devraient être définies indépendamment les unes des autres, et doivent être choisies pour être les plus proches possibles de l'énergie de la bande si la bande a la même valeur de l pour un calcul fiable de la structure électronique.

I.9 Code de wien2k :

Notre travail a été effectué à l'aide du code wien2k, pour calculer les propriétés structurales, optoélectroniques, magnétique, et thermodynamiques des pérovskites et double pérovskites. Il a été développé à l'institut de chimie des matériaux de l'université Technique de Vienne par

Peter Blaha et Schwarz Karlheinz [43], distribué pour la première fois en 1990. Il permet une application directe et réussie de la méthode linéaire des ondes planes augmentées et à potentiel complet, en plus du calcul de la structure de bande électronique, même la distance entre les voisins les plus proches afin de déterminer le rayon atomique de la sphère, la densité d'état, la densité de charge électronique, ainsi que l'énergie totale d'un système périodique, en utilisant le réseau de Bravais, et le groupe de symétrie spatial. Ce code est programmé avec le Fortran 90, et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX, son algorithme est fondé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec le traitement de plusieurs approximations, parmi lesquelles : LSDA [44], GGA, GGA+U et mBJ.

Le code Wien2k est composé de différents programmes indépendants, reliés par le C-SHELL SCRIPT.

La procédure de calcul est la suivante:

a) **Initialisation** : elle contient les commandes suivantes :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

SGROUP : détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non équivalents et produit un nouveau fichier structurel avec le type de réseau apporté.

LSTART : c'est un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment traiter les différentes orbitales dans le calcul de la structure de bande, comme les états du cœur ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : il génère les opérations du groupe spatial de la symétrie, détermine les matrices de rotation locale, et le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau.

KGEN : il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTRAT : il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition atomique générée dans LSTART.

b) **Calcul auto-cohérent** :

Un cycle self consistant (SCF) est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle est présenté dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité,

ORB : Calcul le potentiel dépendant des orbitales pour la DFT+U.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités électroniques du cœur, des états de semi-cœur et les états de valence pour générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent la densité d'entrée est mélangée avec la densité de sortie, et le principe de convergence sera vérifié.

Le calcul des propriétés physique se fait à l'aide des programmes suivants :

OPTIMISE : Détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : Calcul la structure de bande avec les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : Calcul les propriétés optiques.

XSPEC : Calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

GIBBS2 : C'est un programme qui permet de calculer les propriétés thermodynamiques implémenté dans le code wien2k.

Le calcul auto-cohérent du cycle *SCF* permet le calcul de plusieurs propriétés du solide, telles que les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamique et les moments magnétiques,...etc.

Les différents programmes du Wien2k sont présentés dans l'organigramme suivant (**Figure II. 6**).

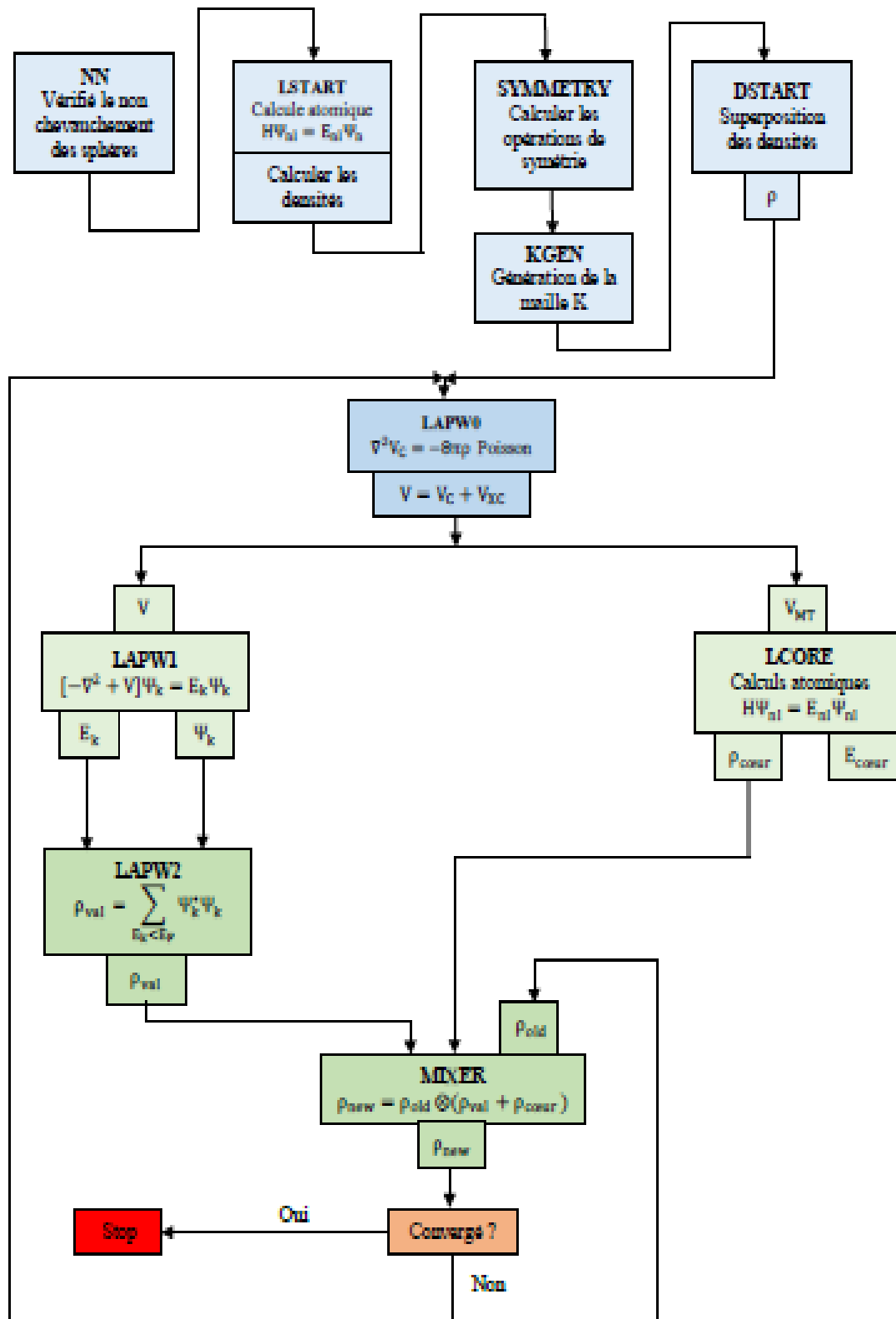


Figure I.2 : Organigramme du code Wien2K [28]

I.10 Conclusion :

Nous avons donné dans ce chapitre un aperçu sur la problématique de la résolution de l'équation de Schrödinger. Nous avons abordé le cadre théorique y référant et les différentes approximations qui en résultent et en particulier la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une méthode ab initio théorique parmi les plus utilisées. Cette méthode nécessite plusieurs approximations pour la rendre pratique dans les simulations consacrées à l'étude descriptive de la structure interne de l'atome, de ses propriétés et des échanges d'énergies en son sein. Elle est applicable dans le code de calcul wien2k.

Le chapitre suivant sera consacré à la présentation des composés de type Pérovskites et Double Pérovskites.

Références Bibliographique:

- [1] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [2] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci.*, 24 : 89 426,(1928)
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930)..
- [4] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 79, 361 (1926)
- [5] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Dover Publications. New York*, (1996)
- [6] H. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864 (1964)
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [8] David J. Singh and Lars Nordstrom 'Plane-Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method (Springer Science, New York, USA 2006).
- [9] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, 542 (1927).
- [10] E. Fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei.* 6, 602 (1927).
- [11] J. C. Slater. *J. C. Phys. Rev. B*, 36 : 57, (1930).
- [12] W. Pauli, *Phys. Rev.* 58, 719 (1940):
- [13] Rayleigh-Ritz
- [14] J. P. Perdew, M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1884 (1983).
- [15] L. J. Sham, M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1888 (1983)
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [17] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [18] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction*, 2002-2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7
- [19] E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," *Physical Review*, vol. 46, pp. 1002-1011, 1934
- [20] D. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 4264 (1980)
- [21] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33, 8822 (1986).
- [22] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [23] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 (1997).
- [25] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys and A.P. Sutton, *phys. Rev. B*(57), 1505-1509 (1998)

- [26] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [27] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [28] A. Becke and M. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinatespace model," *Physical Review A*, vol. **39**, p. 3761, 1989.
- [29] A. Reuss, *Z. Angew. Mater. Phys.* 9 (1929) 49.
- [30] J. Koringa, *Physica* 13, 392 (1947) .D. J. Singh, *Phys. Rev.* B44, 7451 (1991).
- [31] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev.* B42, 8858 (1990).
- [32] O.K. Andersen, *Phys. Rev.* B12, 3060-3083 (1975).
- [33] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* 112, 685 (1958).
- [34] W. C. Topp and J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* B7, 1295 (1974)
- [35] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16, 5212 (1977).
- [36] J. M. Wills and B. R. Cooper, "Synthesis of band and model Hamiltonian theory for hybridizing cerium systems," *Physical Review B*, vol. 36, p. 3809, 1987.
- [37] D. D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys.* F5, 2041 (1975).
- [38] O.K. Andersen, *Phys. Rev.* B12, 3060(1975).
- [39] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662-665 (1979).
- [40] S.Goedecker and K .Maschke, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8858.
- [41] L.F.Mattheiss and D.R.Hamann, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 823.
- [42] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys.* F5, 661 (1979).
- [43] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H.Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, "An Augmented Plan Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität at Wien, Austria). ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [44] P. M. Marcus. *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1, 567 (1967).

Chapitre II

Généralité sur les Pérovskites et les Doubles Pérovskites

Ce chapitre donne un aperçu sur les propriétés physiques et la structure cristallographique des pérovskites et doubles pérovskites de la forme ABO_3 , et $A_2BB'O_6$ respectivement, et en particulier les matériaux à un caractère demi métallique comme $LaBO_3$ ($B=Fe,Mn,Co$) et Ca_2XNbO_6 ($X= Co,Cr,Mn$) qui font l'objet de notre travail. Nous donnons aussi un aperçu sur les métaux de transitions

II.1 Introduction :

Ce chapitre a pour but de présenter la structure pérovskite et les structures dérivées comme les doubles pérovskites, en premier lieu, les généralités sur les structures pérovskites seront abordées, on définira les structures des pérovskites simples, et doubles pérovskites idéales de formes $A_2BB'O_6$, afin de bien comprendre le comportement redox [1], et les propriétés optoélectroniques, et thermodynamiques de ces derniers, ainsi que les différents critères de stabilité connus, qui font appel aux écarts par rapport à l'idéalité en discutant sur les rotations possibles d'octaèdres et des déformations de maille entraînés, ainsi que les possibilités d'ordre cationique remarquées dans les matériaux pérovskite de forme ABO_3 . On donnera par la suite un petit aperçu sur les pérovskites, $LaMnO_3$, $LaFeO_3$, $LaCoO_3$, auxquels nous nous sommes intéressés dans notre étude, ainsi l'intérêt des pérovskites sera brièvement présenté. En second lieu, nous donnerons la description cristallographique de la série des doubles pérovskites Ca_2XNbO_6 ($X = Co, Cr, Mn, Ni$), en présentant un bref aperçu sur leur intérêt.

II.2 Matériaux à structure pérovskites :

La première pérovskite $CaTiO_3$ fut découverte en 1839 par Gustave Rose, son nom provient du minéralogiste russe Lev Alekseievich Perovski (1792-1856) [2]. Cette pérovskite est caractérisée par sa structure qui dépend de la température à laquelle elle est soumise [3]. De 295K à 1600K, la structure subit plusieurs transformations, de la phase orthorhombique avec son groupe spatiale $Pnma$ à basse température, à la phase orthorhombique ($Cmcm$) vers la phase tétragonale ($I4/mcm$), puis cubique ($Pm3m$) (Figure II.1) [4],[5].

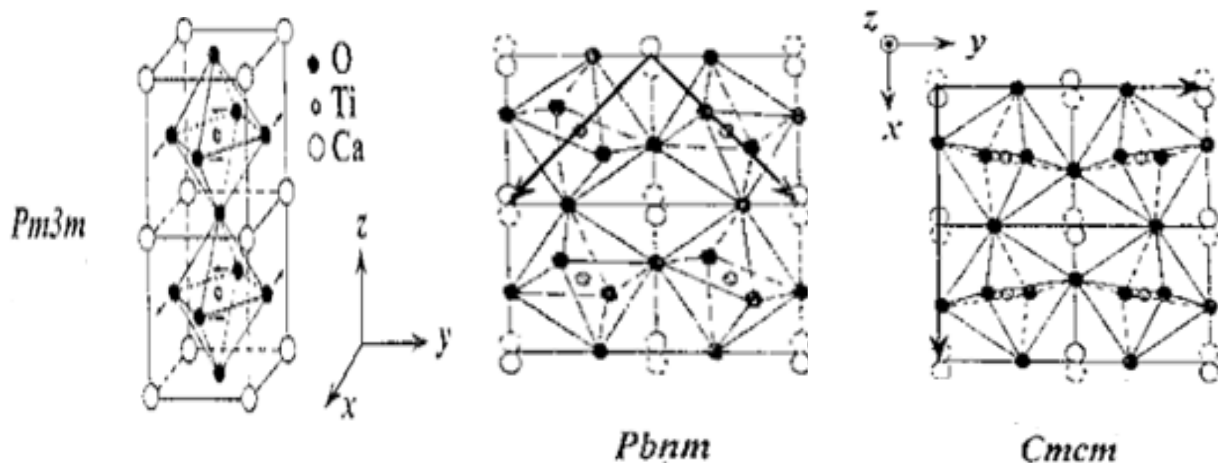


Figure II.1 Les différentes phases de déformation de la pérovskite $CaTiO_3$.

En outre les pérovskites sont l'une des familles des oxydes mixtes, qui sont définies par des phases solides homogènes, comportant un nombreux type de cations métalliques de divers états d'oxydation. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner une structure cristallographique bien déterminée. Ces oxydes sont divisés en trois familles selon les cations qui enchainent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électriques et la surface spécifique. Ces familles sont :

- Les spinelles: des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés de cations A^{+2} et B^{+3} . C'est le cas de (Co_3O_4) et des spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$).
- Les pyrochlores: de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B de degré d'oxydation +4, par exemple: $Bi_2Ru_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.
- Les pérovskites: Ont la formule générale ABO_3 où A est généralement un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition 3d, 4d ou 5d.

D'autre part les pérovskites de structure parfaite sont des ferroélectriques, possédant une stoechiométrie de type ABO_3 avec une symétrie cubique à haute température de groupe spatiale $Pm\bar{3}m$ n° 221, où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition. La combinaison peut se faire **I-V** comme $KNbO_3$, $LiNbO_3$, $KTaO_3$, **II-IV** comme $BaTiO_3$, $CaSiO_3$, $MgSiO_3$, ..., ou bien **III-III** comme $LaCoO_3$, $LaFeO_3$, $LaMnO_3$, ... qui sont l'objet de notre travail. Les modifications de ces cations A et B en couple enchainent un changement des propriétés intrinsèques du matériau, ce qui résulte en une large diversité de composés réalisables, ce qui a poussé les chercheurs à s'intéresser à ce modèle de structure depuis une vingtaine d'années, pour une observation possible d'une multitude de propriétés intéressantes en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B, comme les propriétés électroniques, électriques, magnétiques, optiques, ... etc. Selon l'occupation des sites A et B il existe quatre types de pérovskites :

- Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : $LaCoO_3$, $LaFeO_3$, $CeNiO_3$, $LaMnO_3$
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$,....
- Les superstructures où les deux sites A et B sont occupés par différents types de cations comme par exemple : $(PbLa)(ZrTi)O_3$.

- Les doubles pérovskites : le volume de la maille est le double de celui de la maille de la pérovskite par exemple : $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$.

II. 3 Structure pérovskite :

Le réseau pérovskite est un ensemble très condensé qui ne permet pas l'occupation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreux changements sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Tout arrangement ainsi obtenu peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O. La structure pérovskite ABO_3 est composée d'un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres BO_6 branchés par les sommets tandis que le cation A est entouré de 12 atomes d'oxygène défini par Glazer [6], [7] (Figure II.1).

La plupart des oxydes mixtes des métaux de transition sont des pérovskites de maille élémentaire ABO_3 . Ils se cristallisent dans une structure cubique, où la symétrie est imposée par la taille des cations A et B. Généralement pour la classe $\text{A}^{+1}\text{B}^{+5}\text{O}_3$, A est un alcalin tandis que B est un métal de transition, la série $\text{A}^{+2}\text{B}^{+4}\text{O}_3$ sont des diélectriques ferroélectriques (grand gap), et $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$ sont multi-féromagnétiques. Ces oxydes permettent d'avoir diverses propriétés physiques.

Les pérovskites ABO_3 peuvent se former par des réactions chimiques entre des oxydes binaires : suivant les trois groupes : $\text{A}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_5$ correspondant à $\text{A}^{+1}\text{B}^{+5}\text{O}_3$, $\text{AO}-\text{BO}_2$ correspondant à $\text{A}^{+2}\text{B}^{+4}\text{O}_3$, et $\text{A}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ pour $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$.

Ce modèle cubique est dit idéal où tous les atomes voisins se touchent, où la distance B-O vaut $a/2$, et celle entre A-O vaut $a/\sqrt{2}$, avec a est le paramètre de maille. Ce qui induit la relation $(r_A + r_O) = \sqrt{2} (r_B + r_O)$ entre les rayons ioniques des atomes A, B et O. Ceci induit à une déformation structurale qui change la symétrie cubique en symétrie orthorhombique, monoclinique ou rhomboédrique. Ces déformations correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec une décentralisation de B, ce qui engendre un nouveau système cristallin suivant certaines directions privilégiées par les éléments de la symétrie représentée sur la Fig. II.2, comme suit [7] :

- les 3 axes d'ordre 4 (A_4) dans la phase quadratique,
- les 6 axes d'ordre 2 (A_2) dans la phase orthorhombique,

- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

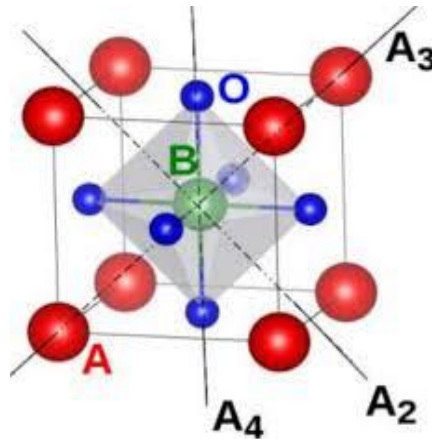


Figure II.2. Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Afin de mesurer cet écart à l'idéalité, Goldschmidt [8] a défini, le facteur de tolérance t qui permet de prévoir la symétrie de la structure [9], il quantifie les contraintes dans la structure pérovskite en fonction des rayons ioniques des atomes A, B et O, notés r_A , r_B et r_O respectivement, où r représente les distances inter-atomiques A-O et B-O [10]:

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2} (r_B + r_A)} \quad (\text{II.1})$$

Si t vaut 1 les atomes A, B et O se touchent les uns avec les autres, c'est le cas idéal, et lorsque t est compris entre 0,95 et 1, la structure pérovskite reste cubique, mais elle est rarement rencontrée, la plupart des pérovskites se cristallisent dans des systèmes de plus basse symétrie (orthorhombique, rhomboédrique), car elle subit fréquemment des distorsions simples de la maille élémentaire accompagnée par un élargissement de cette maille, ce qui présente des déformations rhomboédrique et orthorhombique (Khattak et Wang), comme par exemple les pérovskites LaCoO_3 , LaMnO_3 selon Forni et al, Cimino et al, Elemans et al [11] qui présentent la déformation rhomboédrique, tandis que la pérovskite LaFeO_3 selon Marezio et al présente une déformation orthorhombique [12]. En revanche, pour des valeurs de t plus éloignées de 1, deux genres de déformations seront observées [13]:

Si $t < 1$: la liaison A-O est étirée et la symétrie est rhomboédrique le cation A est trop petit pour le site central de coordination 12, les octaèdres BO_6 [14] effectuent alors une rotation coopérative dans le but de minimiser les distances A-O, cette opération entraîne un abaissement

de symétrie. Alors que pour $0.84 < t < 0.9$, la liaison A-O est comprimée et la structure est plutôt orthorhombique ou quadratique (tétragonale) par exemple LaCrO_3 , voire même rhomboédrique (LaMnO_3 , LaCoO_3) [12].

Ainsi, pour $0.90 < t < 0.95$, la symétrie de réseau devient quadratique et pour $t < 90$, elle devient orthorhombique.

Pour la stabilité idéale de la structure, il existe d'autres critères en plus du facteur de tolérance, qui sont:

- le volume, où le rapport du volume du polyèdre V_A/V_B des cations A et B respectivement vaut 5. Ce rapport V_A/V_B est une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite. Plus il est grand, plus la distorsion de la structure est petite,
- la coordination en fonction du rayon ionique où le cation B doit avoir un rayon ionique supérieur à 0.51 \AA pour pouvoir garder la coordinence 6 et le rayon ionique de A doit être supérieur à 0.9 \AA pour une coordinence de 12, comme Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}}=1.35 \text{ \AA}$), le nombre de coordinence $\text{NC}=12$ [15].
- L'ionicité des liaisons anions-cations : Le caractère ionique moyen de la structure ABO_3 est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling [16]:

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (\text{II.2})$$

Où : χ_{A-O}, χ_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés. La structure pérovskite devient plus stable quand les liaisons citées en haut présentent un fort comportement ionique. Les pérovskites de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques [17].

Les pérovskites idéales ABO_3 sont définies dans le groupe d'espace Pm-3m , sa maille élémentaire est cubique, avec un paramètre de maille qui est de l'ordre de $a_P = 3.9 \text{ \AA}$. C'est une structure tridimensionnelle dont laquelle le plus petit cation B, se trouve dans un milieu octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre d'un polyèdre de 12 oxygènes est relié entre eux par des faces carrées. La structure est décrite suivant le choix de l'origine selon la représentation de Miller et Love [18] présenté dans le tableau II.1. Si A se trouve à l'origine, dans la position (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position (1/2, 1/2, 1/2), et les oxygènes se localisent au milieu de chaque face,

dans la position $(0, 1/2, 1/2)$ (figure **II.1.a**), et si l'origine est déplacée d'un vecteur $(1/2, 1/2, 1/2)$, ce qui conduit A à occuper la position $(1/2, 1/2, 1/2)$, B la position $(0, 0, 0)$, et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position $(1/2, 0, 0)$ (figure **II.3.b**, **II.3.a**). X correspondra à l'oxygène.

Tableau II.1: Position atomiques dans la phase cubique pérovskite Pm₃m.

Origine en A (Fig. II.1.a)	Origine en B (Fig. II.2.b)
A (0,0,0)	B (0,0,0)
B (0.5,0.5,0.5)	A (0.5,0.5,0.5)
O ₁ (0,0.5,0.5)	O ₁ (0.5, 0,0)
O ₂ (0.5, 0,0.5)	O ₂ (0,0.5,0)
O ₃ (0.5,0.5,0)	O ₂ (0, 0,0.5)

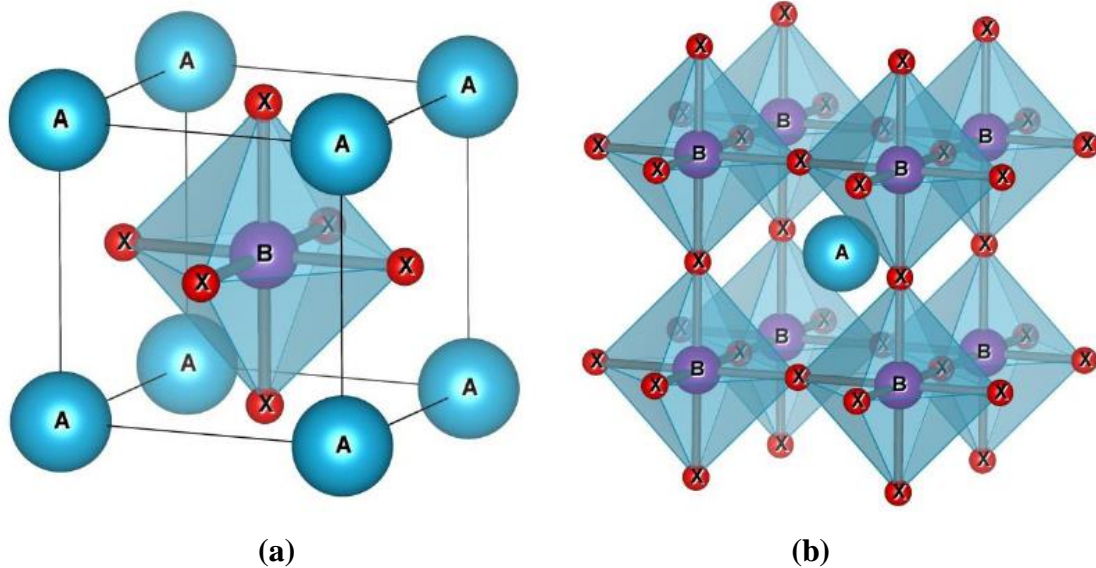


Figure II.3 Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABX₃ cubique.
a) atome B à l'origine, b) atome A à l'origine de la maille.

II.4 Structure de LaBO₃ (B= Co, Fe, Mn):

Les cristaux de type pérovskite, sont de plus en plus importants et nécessaires pour différentes applications, ces dernières années, en raison de leur structure cristalline, de leur magnétisme, de leur conductivité électrique piézoélectrique, et de leurs propriétés optoélectroniques.

Les pérovskites en général ont été préparées de manières différentes. La série de pérovskites LaBO_3 ($B = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$) étudié dans ce manuscrit a été préparée par plusieurs méthodes [19], parmi lesquelles on citera : la cristallisation micro-onde réalisée par l'irradiation d'un mélange oxyde précurseur pendant une courte durée (3 à 10 min), celle de la microémulsion, cette technique a été mise en œuvre par Gingas et Coll. La méthode de sol-gel [20] où le sol est une suspension stable et transparente dans un liquide de particules un peu plus épais de taille comprise entre 1 et 100nm et le gel est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le sol-gel point de transition est défini par le moment polymérique atteint par la taille du récipient. La viscosité du sol, augmente avec la croissance de la taille des particules qui diffèrent ce qui forme un solide qui acquière un module élastique.

Les pérovskites LaBO_3 se cristallisent dans la structure cubique dans le cas idéal, où B est un métal de transition ($B = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) leur espace de groupe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ n° 221, possède les positions atomiques suivantes : La (0,0,0) , B (0.5, 0.5,0.5), et 3 atomes O (0,0.5,0.5), (0.5,0,0.5), (0.5,0.5,0), La représentation cristallographique de la structure cubique du cobaltite de lanthane LaCoO_3 , le manganate de lanthane LaMnO_3 , et le ferrite de lanthane LaFeO_3 est représentée par le programme de visualisation 3D VESTA [21] (Visualization for Electronic and Structural Analysis) illustré sur la figure II.4 ci-dessous :

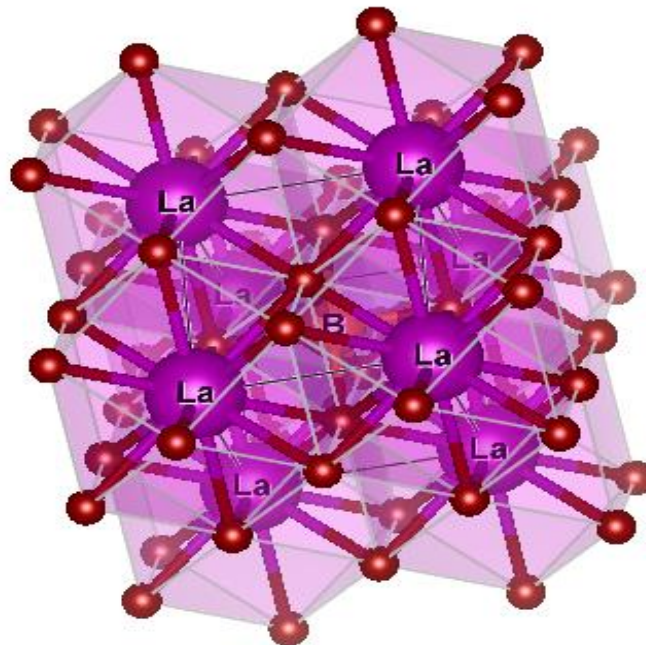


Figure II.4 Représentation de la structure de LaBO_3 utilisée.

II.5 L'intérêt des pérovskites :

Ce type de composés présente plusieurs propriétés diélectriques, magnétiques, électriques, optiques, catalytiques, liées à la forte interaction entre les atomes de la structure, la charge et la rotation qui est due à la flexibilité de cette dernière. D'une manière générale, la phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité. Les applications sont très variées, elles sont supraconductrices à haute température en raison de leurs propriétés captivantes [22]. Elles transforment la chaleur en électricité, et la pression mécanique en électricité la piézoélectricité ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ comme piézoélectrique), elles sont utilisées dans les microphones, les circuits d'allumage et les capteurs sous-marins.

Elles changent leurs résistances électriques dès qu'elles seront mises dans un champ magnétique $(\text{La},\text{Ca},\text{Sr})\text{MnO}_3$ comme magnétorésistance. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.

Catalyseurs: Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible (LiLaTiO_3 comme matériau de batterie).

Les orthoferrites possèdent des propriétés magnétiques importantes qui permettent un stockage de données en l'absence d'alimentation électrique [23].

Les pérovskites à base de manganites, sont potentiellement utiles dans plusieurs domaines technologiques tels que l'enregistrement magnétique à très haute densité, les capteurs magnéto résistifs [24] et la réfrigération magnétique [25].

Ces cristaux sont très utiles, ils ont un rôle très important dans l'électronique moderne, par exemple la cellule solaire à pérovskite est plus efficace que les autres panneaux solaires ordinaires et moins couteux, elle est capable de produire plus d'énergie grâce à sa conception à double couche mince, dont le dispositif est formé en pulvérisant une couche fine de pérovskite, un composé de plomb et d'iode qui s'est avéré être très efficace pour capter l'énergie de la lumière solaire sur une cellule solaire constituée d'un composé de cuivre, d'indium, de gallium et de séléniure disponible dans le commerce. En prenant comme exemple : BaTiO_3 est utilisé comme capacité multicouche.

II.6 Structure double pérovskite :

Les Doubles pérovskites sont de formule générale $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, où A est un alcalin terreux, B et B' sont des métaux de transition 3d, 4d ou 5d, elles appartiennent à une très large famille de

composés d'oxydes cristallisant dans la structure pérovskite. Elles présentent d'intéressantes propriétés magnétiques, électroniques, optiques et thermodynamiques, notamment les doubles pérovskites de type demi-métal étudiées dans notre thèse (chapitre III). En raison des facteurs susmentionnés, les doubles pérovskites peuvent présenter une variété de structures cristallographiques pour différents ions de métaux de transition et alcalins, à température ambiante la structure peut être cubique Fm-3m comme $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$, et tétragonal-I4/mmm comme $\text{Sr}_2\text{MnNbO}_6$ selon Lufaso et al (2004), ou monoclinique - P21/n [23] comme $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ [26]. Selon les différentes études, le composé $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$, peut prendre plusieurs structures cristallographique comme la structure monoclinique et adopte le groupe spatial P21 / n, il peut être aussi dans la structure cubique - Fm3m, à laquelle nous nous sommes intéressés, ces différentes structures engendrent à de petites différences dans la composition chimique de la double pérovskite synthétisée, cela peut causer aussi des dissemblances dans la stœchiométrie en oxygène, ainsi que dans l'ordre des ions B, B', ce qui provoque des défauts cristallins.

Les principaux paramètres qui déterminent les propriétés structurales et physiques de la structure à double pérovskite sont la charge, la taille et la configuration électronique des cations B et B', ainsi que le taux du rapport de A/B.

En outre, la structure de double pérovskite est la combinaison de deux matériaux ayant des structures pérovskites idéales [27] ABO_3 et $\text{AB}'\text{O}_3$ pour former la structure $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, cette structure a été proposée pour la première fois par Longo and Ward en 1961. Elle est dérivée de la pérovskite ABO_3 lorsque la moitié de l'octaédrique BO_6 est remplacée par d'autres $\text{B}'\text{O}_6$ octaédriques appropriés aux cations B', où le cation A est généralement un gros cation à faible degré d'oxydation, B est un plus petit cation c'est un métal de transition ou un lanthanide.

Cette structure possède trois états selon l'arrangement de ces octaèdres dans le matériau : arrangement aléatoire, arrangement ordonné par couches alternées $\text{B}'\text{O}_6/\text{B}''\text{O}_6$, et arrangement ordonné par une alternance tridimensionnelle : chaque octaèdre BO_6 n'a pour voisins que les octaèdres $\text{B}'\text{O}_6$ et réciproquement.

Anderson et al [28] ont signalé que la disposition aléatoire est observée lorsque la différence Δr entre les tailles des cations B et B' est inférieur à 0.01 \AA et l'arrangement de type sels minéraux est observé quand : $0,01\text{\AA} < \Delta r < 0,08\text{\AA}$. Un autre paramètre régulateur est le facteur de tolérance qui est défini par l'équation (II.3).

La structure idéale de la double pérovskite est basée sur l'adaptation du facteur de tolérance t d'une seule pérovskite. Le facteur de tolérance pour les doubles pérovskites $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ est décrit comme suit :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \left(\frac{r_B}{2} + \frac{r_{B'}}{2} + r_O \right)} \quad (\text{II-3})$$

Où :

r_A , r_B et $r_{B'}$ sont des rayons ioniques des atomes A , B et B' respectivement et r_O et le rayon ionique de l'oxygène.

Barnes et al ont montré que la structure cubique est favorisée lorsque $1.00 \leq t < 1.05$, avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et avec des systèmes d'inclinaison $a^\circ a^\circ a^\circ$, pour $1.00 > t > 0.97$ la structure est tétragonale avec un groupe d'espace $I4/m$ avec des systèmes d'inclinaison $a^\circ a^\circ c^\circ$, et pour $t < 0.97$ le comportement de la structure devient monoclinique ($P2_1/n$) $a^\circ a^\circ c^\circ$ orthorhombique (Figure II.5) [29].

Glazer en 1972 [30] a décrit les déformations possibles dans une classification de 23 systèmes de rotations regroupant les différents tilts d'octaèdres possibles. Il a mis en place une notation symbolique spécifique dans laquelle les trois directions principales de la maille cubique sont les axes de rotation. Les lettres a, b et c sont associées respectivement aux rotations autour de ces axes.

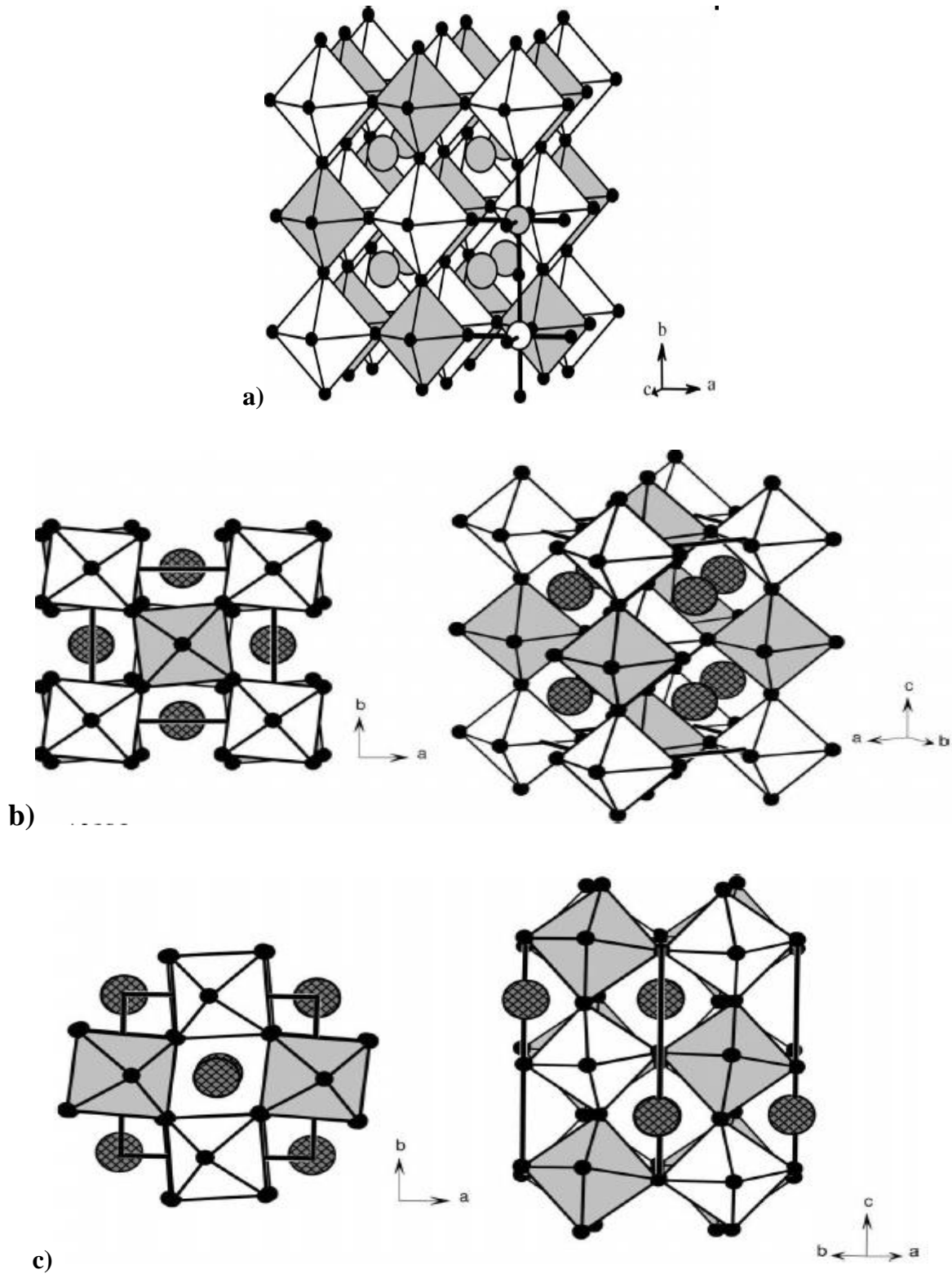


Figure II.5 Structure de double pérovskite $A_2BB'O_6$

a) cubique (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ avec inclinaison $a^\circ a^\circ a^\circ$), b) tétragonal (groupe d'espace $I4/m$ inclinaison $a^\circ a^\circ c^\circ$), c) monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$ avec inclinaison $a^\circ a^\circ c^\circ$)

II.7 L'intérêt des doubles pérovskites :

Les doubles pérovskites offrent une large gamme de propriétés et d'applications, en raison du phénomène de désordre des cations et la combinaison de deux cations de site B différents.

Ils sont aussi utilisés pour la fabrication des appareils d'alarme très sensible si le composé est fortement ferromagnétique du type double pérovskite, est chauffé pour atteindre la température de curie, le moment magnétique s'annule. D'où les endroits qui ont une température de fonctionnement à la limite de la température de curie seront détectés.

Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide, dans les mémoires, et même aussi dans des applications comme catalyseurs [31], colorants non polluants, céramiques transparentes, cellules photovoltaïques [32] et pour la détection des gaz. C'est pour cette raison que A. Reller et T. Williams les ont dénommés « les caméléons chimiques » [33].

Les matériaux de structure Ca_2XNbO_6 avec $\text{X} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}$, ont diverses applications technologiques tels que les résonateurs diélectriques, oscillateurs à tension contrôlée, filtres duplex dans les téléphones mobiles et électrode dans les jonctions magnétiques à effet tunnel à cause de leur caractère demi métal. L'intérêt croissant des scientifiques pour les pérovskites à base de cobalt et de niobium est dû à leurs applications potentielles aux piles à combustible à oxyde solide et à leur utilisation comme membranes céramiques pour la séparation de l'oxygène à haute température. Elles sont également étudiées en raison de leurs propriétés magnétiques, électriques et diélectriques intéressantes.

II.8 L'origine des structures de Ca_2XNbO_6 :

L'échantillon polycristallin $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$, est préparé à haute pureté par $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ et Nb_2O_5 , à température ambiante, ce matériau cristallise dans un système monoclinique, et cubique suivant la loi Curie [34]. D'après nos résultats obtenus par le code wien2k avec l'approximation du gradient généralisé (GGA), la correction d'Hubbard (GGA+U), et le Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ), dans le chapitre qui suit, $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ est un matériau demi-métal.

L'échantillon polycristallin de $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ est préparé en mélangeant des quantités stœchiométriques de CaCO_3 , Co_3O_4 et Nb_2O_5 dans des creusets en alumine, ce mélange est chauffé à haute température, ou par la méthode de sol gel sel [35].

La structure cristalline pour le troisième échantillon $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$ a été résolue par la méthode de raffinement de Rietveld.

La visualisation cristallographique de la structure cubique de Ca_2XNbO_6 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}$) est prise par le programme de visualisation 3D VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis), (Voir Figure II.7).

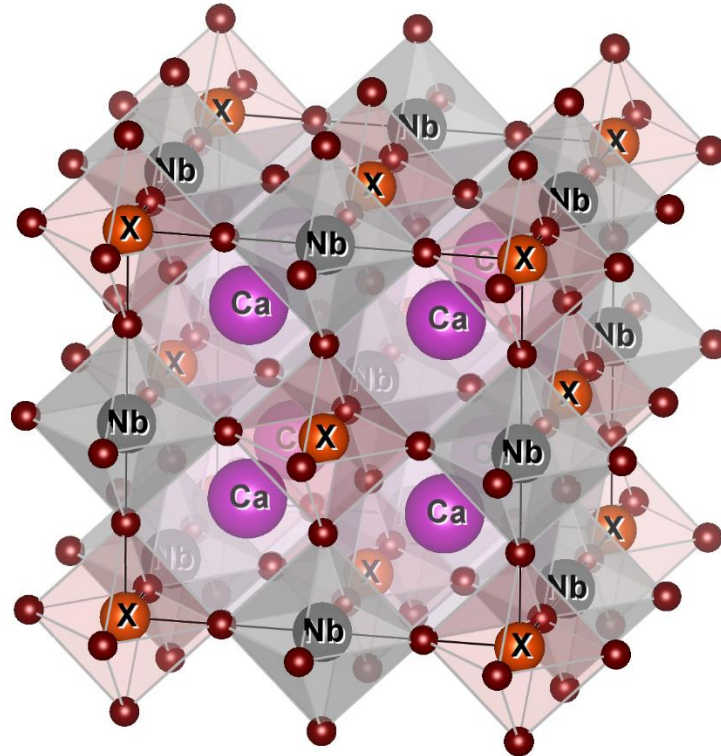


Figure II.7 Représentation de la structure du Ca_2XNbO_6 utilisée

II.9 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu sur les matériaux à structure pérovskite de deux types : simple de la forme ABO_3 , et double de la forme $ABB'O_6$.

Nous avons défini les pérovskites selon leurs structures cristallines, et quelques critères de la stabilité, ainsi que l'intérêt de ces derniers suivant leurs propriétés d'usage. Par la suite nous avons présenté des généralités sur les doubles pérovskites, et abordé les différents domaines d'application qui sont dus à leurs propriétés intéressantes.

Le traitement des résultats obtenus à l'aide de la DFT tels que des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamique respectivement feront l'objet du chapitre suivant.

Références Bibliographiques :

- [1] A. Atkinson et al, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells," *Nat Mater*, vol. 3, pp. 17-27, 2004
- [2] Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo, *Materials Research*, 13 (3) (2010) 385.
- [3] Mr Jean-Jacques Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Cours et exercices corrigés*, DUNOD, PARIS (2000)]
- [4] B.J. Kennedy, C.J. Howard, and B.C. Chakoumakos, *Phys. Rev. B* 59, 4023 (1999)]
- [5] B.J. Kennedy, C.J. Howard, and B.C. Chakoumakos, *J. Phys.: Cond. Matter* 11, 1479 (1999)].
- [6] A.M. Glazer, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 3384-3392
- [7] R.H. Mitchell. *Perovskites. Modern and ancient*, ed., ed. Almaz Press. 2002.
- [8] P. Gillet, F. Guyot, G.D. Price, B. Tournier, and A. Cleach, *Phys. Chem. Miner.* 20, 159 (1993).
- [9] J.-F. Marucco, *Chimie des Solides*, EDP Sciences ed., 2004]
- [10] R.D. Shannon Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides *Acta Cryst.*, A32 (1976) 751-767
- [11] J.B.A.A. Elemans, B. Van Laar, K.R. Van Der Veen and B.O. Loopstra *J. Solid State Chem.* 3 (1971), p. 238
- [12] *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 6544–6552
- [13] J.-F. Marucco, *Chimie des Solides*, EDP Sciences ed., 2004
- [14] A.M. Glazer, *Acta Crystallographica Section B*, 1972. 28(11): p. 3384-3392.]
- [15] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751-767], [R. H. Mitchell, *Perovskites: Modern and Ancient*. Almaz Press, 2002].
- [16] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53, pp. 1367-1400, 1931
- [17] Mme Lamrani Epouse Amaouz Naoura, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation des matériaux diélectriques à structure pérovskite complexe de type $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{ByO}_3$ (A=Sr, B=Zr...), Université MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU (2011)]
- [18] S. C. Miller and W. F. Love, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Corepresentations of Magnetic Space Groups*, Pruett. (Boulder, Col.) (1967)].
- [19] DJANI, Faïçal; ZINEDDINE, Souhila; MAHMOUD, Omari. Préparation, caractérisation et activité photocatalytique des nanoparticules LaFeO_3 . *Science des matériaux (Laboratoire LARHYSS)*, [S.l.], v. 9, n. 01, mai 2017.

- [20] Tetsurō Nakamura, G. Petzow, L.J. Gauckler, *Materials Research Bulletin* Volume 14, Issue 5, May 1979, Pages 649-659
- [21] K. Momma and F. Izumi, «VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data», *J. Appl. Crystallographic.* 44, 1272-1276 (2011).
- [22] HADDADI Khelifa, thèse de doctorat « Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type $XN\text{Ca}_3$ », Université Ferhat Abbas de Sétif, 24/04/2013]
- [23] R. Shaheen, J. Bashir / *Solid State Sciences* 12 (2010) 1496e1499]
- [24] Weiss J. *Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, 92 (6), 1051-1059], [J.-H. Choy, S.-T. Hong, K.-S. Choi, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.* 92 (1996) 1051-1059]
- [25] A.H. Bobeck, *Bell Syst. Tech. J.* 46, 1901 (1967).
- [26] S. Jin, M. McCormack, T.H. Tiefel and R. Ramesh, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 6929-6933.
- [27] G.V. Brown, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 3673.
- [28] R.H. Mitchell, *Perovskites: Modern and Ancient*. Almaz Press, Ont., Canada, 2002.
- [29] M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor, K.R. Poeppelmeier, *Prog. Solid State Chem.* 22 (1993) 197].
- [30] Paris W. Barnes et al. *Structure determination of perovskites Acta Cryst.* (2006). B62, 384–396.
- [31] A. M. Glazer, «The classification of tilted octahedra in perovskites», *Acta Crystallogr. B*, vol. 28, no 11, p. 3384-3392, nov. 1972]
- [32] W. Hightower and D.A. van Leirsburg, (R. L. Klimisch and J. G. Larson. eds.) p. 63. Plenum Press, New York, USA (1975)],
- [33] Z. -G. Zhou, Z.-L. Tang and Z. -T. Zhang, *Sens. Actuators B* 93, 356-361 (2003)].
- [34] J-M Haussonne, *Techniques de l'Ingénieur*, E1820 (1996)]
- [35] B. Weiss *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, 92(6), 1051-1059]
- [36] R. Shaheen, J. Bashir / *Solid State Sciences* 12 (2010) 1496e1499.

Chapitre III

Résultats et Discussion

Ce chapitre traite les différents résultats obtenus par l'étude des propriétés structurales, magnétiques, optoélectroniques des pérovskites simples LaBO_3 , ($B = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$) et des doubles pérovskites Ca_2XNbO_6 , ($X = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}$), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2k. En utilisant plusieurs approximations comme GGA-PBE, GGA+U et mBJ pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Les propriétés thermodynamique ont été également effectuées à l'aide du modèle de Debye quasi-harmonique dans le code GIBBS.

III.I Introduction :

Les pérovskites ont toujours été l'objet de nombreuses études surtout dans cette dernière décennie en raison de leurs structures cristallines intéressantes et la présence des atomes de transition (leurs ions créent des profonds niveaux dans le gap) comme Co, Fe, Mn, Cr. Ces études ont confirmé la richesse de cette famille et par conséquent la possibilité d'applications dans divers domaines d'applications tels que les condensateurs diélectriques, les dispositifs piézo-électriques, les cellules photovoltaïques, spintronique, la spectroscopie. Peu de composées pérovskites présentent la structure idéale cubique, la maille est en fait plus ou moins déformée. C'est pour cela notre travail a été motivé par le manque de travaux concernant les différentes structures de pérovskites (cubiques, orthorhombiques, tetragonales,...etc.), ainsi que les différentes phases magnétiques (FM, FIM, AFM) des doubles pérovskites. La recherche de la phase fondamentale et les propriétés physiques appropriées représentent en fait l'objectif global de cette partie de thèse, où nous avons choisi une série de pérovskites simples LaBO_3 avec $B = \text{Co, Mn, Fe}$ possédants différentes caractéristiques et une autre de double pérovskites Ca_2XNbO_6 ($X = \text{Co, Cr, Mn}$) cubiques de type demi métallique. Le terme demi métallique apparut au début des années quatre-vingts par Groot et al (1983) [1], où les électrons d'une seule orientation de spin donnée sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement semi-conducteur ou isolant. Cela signifie que les demi-métaux possèdent une polarisation de spin de 100 % au voisinage du niveau de fermi.

De plus, les matériaux demi-métalliques présentent une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type et donc de forts effets magnéto résistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante). Et afin d'accomplir ce travail, on va utiliser une méthode ab initio [2], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3], [4] citée en détail dans le chapitre I.

Propriétés structurales, magnétiques et optoélectroniques des pérovskites

LaBO₃ (B= Co, Mn, Fe)

III.2 Détails des calculs :

Les pérovskites de formule cristalline ABO₃ ont reçu une attention considérable dans des études théoriques et expérimentales dont la plupart sont utilisées comme des références dans ce travail.

Les pérovskites sont en générale des matériaux amorphes qui peuvent cristalliser dans des structures particulières comme : orthorhombique, tétragonale, ect Ces distorsions cristallographiques peuvent être expliquées par la variation de rayon moyen des cations occupant le site A et par des phénomènes d'ordre électronique. De ce fait, dans cette étude théorique, nous présenterons le calcul de la stabilité magnétique et les propriétés structurales des composés LaBO₃ (B=Co, Fe, Mn) à travers l'optimisation des différentes structures : cubique, orthorhombique et tétragonale. Les propriétés électroniques à savoir la structure de bande et la densité d'états et les propriétés optiques sont aussi étudiées.

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de premier principe, dans le cadre de la DFT implémenté dans le code wien2k [5,6], qui permet le calcul auto-cohérent. Les atomes sont représentés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel complet (FP-LAPW) [7]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA développée par (Perdew, burk, Ernzerhof) [8]. Nous rappelons que l'approximation GGA sous-estime les gaps d'énergie, alors nous avons fait appel à la correction d'Hubbard (GGA+U), une troisième approche a été utilisée celle de Tran et Blaha (mBJ) [9] pour le calcul des propriétés électroniques. Cette dernière fournit un meilleur gap.

Comme il est montré dans le chapitre I la méthode de FP-LAPW est fondée sur la résolution auto-cohérente des équations de Khon-Sham [10], l'espace est divisé en deux régions: les sphères muffin tin (les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome) de rayon R_{MT} (le plus petit rayon muffin tin), dont les fonctions de base, les densités électroniques, les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchantes entourant les sites atomiques jusqu'à $l_{max}= 10$, et en série de Fourier dans la région interstitiel avec un facteur de coupure $R_{MT}K_{max}= 8$ (cut-off), où K_{max} représente le plus grand vecteur d'onde K utilisé pour le développement en ondes planes. La densité de charge de Fourier a été étendue jusqu'à $G_{max} = (24 Ryd)^{1/2}$ et l'énergie de coupure qui sépare les états de cœur et les états de valences est choisie égale à $-6 eV$. Le nombre de

points k utilisé pour échantillonner la première zone de Brillouin est égale à 1500 ce qui correspond à une mesh de $(11 \times 11 \times 11)$ suffisante pour converger l'énergie totale, en utilisant le schéma de Monkhorst-Pack [11]. Les valeurs des rayons Muffin-Tin (R_{MT}) optimisées dans les différentes structures étudiées sont : 2.5, 1.75, 1.86 et 1.6 ($a.u$) pour les atomes La , Co , Fe , Mn , O respectivement avec une réduction de 8%.

Ces paramètres sont trouvés adéquats pour atteindre la convergence avec une tolérance énergétique de l'ordre de 10^{-4} Ry.

Dans l'approximation GGA+U pour les états fortement corrélés « B : 3d », nous avons utilisé les valeurs de $U = 4$ eV et $J = 0.97$ eV pour tous nos composés, où U et J sont respectivement la répulsion de Coulomb (U) et l'échange de règles de Hund (J). Ces valeurs ont été prises à partir des références [12], [13], mais le résultat obtenu n'était pas satisfait, donc nous avons essayé la valeur de $6eV$ qui nous a donné une bonne estimation du gap.

Le calcul a été réalisé à spin polarisé (densité de spin majoritaire (up) et densité de spin minoritaire (down)). Les effets relativistes sont pris en compte par l'utilisation de l'approximation relativiste scalaire lors du calcul des états électroniques.

La première étape de ce travail, commence par l'optimisation structurale de nos composés pérovskites, à savoir le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et de sa dérivée (B'). Pour cela, nous avons effectué un calcul auto cohérent (self consistent) de l'énergie totale en fonction du volume pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre théorique.

Cette procédure a été utilisée pour vérifier la stabilité magnétique en définissant la structure cristalline la plus stable par le calcul de l'énergie totale de chaque structure (orthorhombique, tétragonale et cubique) au voisinage de l'équilibre de chacun de nos composés pérovskites.

Les résultats obtenus sont ensuite ajustés par une équation d'état semi empirique. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en simulant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [11] suivante:

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

Où :

E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par:

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

Et la dérivée du module de compression B' est calculé par l'équation suivante:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^B - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.3})$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

III.3 Propriétés structurales :

Nous avons vérifié la stabilité magnétique en étudiant les différents types de structures cristallines à travers l'ajustement de l'équation d'état de Murnaghan (EOS) de l'énergie totale en fonction du volume [11].

a. La structure orthorhombique (Voir Figure III.1.a).

b. La structure tetragonale. (Voir Figure III.1.b)

c. La structure cubique (Voir Figure III.1.c).

a. La structure orthorhombique

La structure orthorhombique de l'ensemble des pérovskites $LaCoO_3$, $LaFeO_3$ et $LaMnO_3$ est de groupe d'espace $Pnma$ $n^\circ 62$, $a \neq b \neq c$. Les positions des atomes, ainsi les paramètres de mailles utilisés [14], [15], [16] sont présentés dans le tableau suivant III.1 :

Tableau III.1 : les paramètres cristallins utilisés dans le calcul des $LaCoO_3$, $LaFeO_3$ et $LaMnO_3$ orthorhombiques.

Elément	Positions atomiques			Composé	Paramètres de maille		
	X	Y	Z		a(Å)	b(Å)	c(Å)
La	0.06548	0.25000	0.98495				
Co	0.00000	0.00000	0.50000	LaCoO3	5.468	5.499	7.693
Fe	0.0000	0.00000	0.50000	LaFeO3	5.565	7.854	5.553
Mn	0.0000	0.00000	0.5000	LaMnO3	6.215	7.907	5.678
O1	0.52653	0.75000	0.90590				
O2	0.97347	0.25000	0.40590				

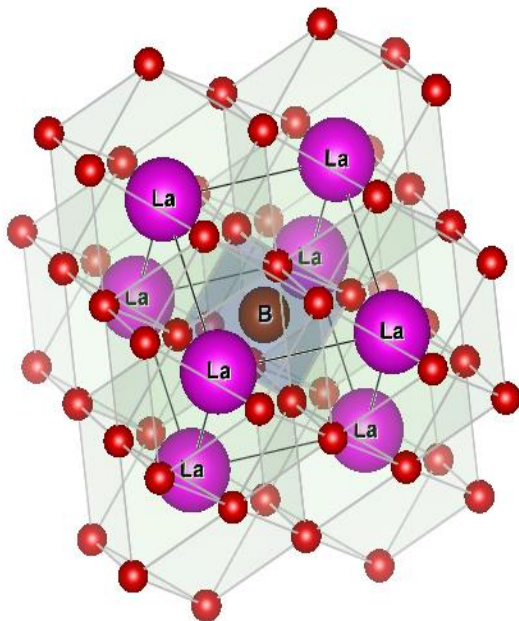
b. Structure pérovskite tétragonale :

La structure tétragonale est de groupe d'espace $P4mm$ n° 99, et $a=b \neq c$ [17], les paramètres cristallins sont portés dans le tableau III.2 ci-dessous :

Tableau III.2 : Paramètres cristallins utilisés des LaCoO₃, LaFeO₃ et LaMnO₃ tétragonale

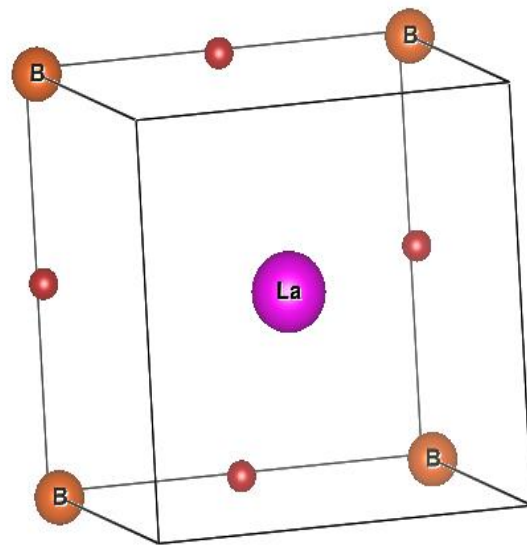
Elément	Positions atomiques			Composé	Paramètres de maille	
	X	Y	Z		a(Å)	c(Å)
La	0.50000	0.50000	0.59000			
Co	0.00000	0.00000	0.10000	LaCoO ₃	5.3530	3.8830
Fe	0.00000	0.00000	0.10000	LaFeO ₃	5.5843	3.9526
Mn	0.00000	0.00000	0.10000	LaMnO ₃	4.0411	4.0618
O	0.50000	0.00000	0.06000			

(Pnma n° 62)



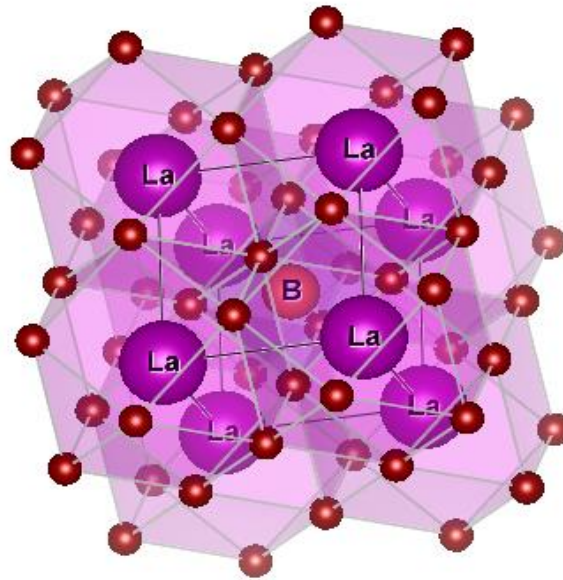
(a)

(P4mm n° 99)



(b)

Pm3m n° 121



(c)

Figure III.1. Représentation des structures utilisées pour les pérovskites LaBO_3 ($B=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$).

L'optimisation structurale des différentes structures citées en haut a été réalisée en calculant l'énergie totale en fonction du volume V en utilisant l'approximation GGA (voir **Figures III.2, III.3, III.4**). Nous remarquons que la structure cubique possède l'énergie totale la plus faible parmi les autres structures. Donc elle représente la structure de l'état fondamental.

Nous rapportons dans les tableaux **III.3** les différentes valeurs calculées des propriétés structurales avec spin-polarisé pour les trois phases cubique, orthorhombique et tétragonale de chaque pérovskite, telles que le paramètre de réseau à l'équilibre a , les paramètres B_0 et B' et l'énergie de cohésion par atome E_{coh} , et d'autres résultats théoriques et expérimentaux existants, afin de comparer nos résultats.

A partir du tableau **III.3**, on remarque que le paramètre de réseau a des deux composés LaFeO_3 et LaMnO_3 dans la phase cubique est en bon accord avec les résultats expérimentaux [18], [19] et théoriques [20], [21], mais la valeur du module de compressibilité expérimentale et sa dérivée sont surestimés par rapport à notre calcul. Dans la phase orthorhombique, le paramètre de maille du matériau LaMnO_3 est un peu plus proche au résultat théorique [21] et expérimental [18], les autres paramètres ne sont pas disponibles dans la littérature.

Peu de travaux expérimentaux et théoriques disponibles traitent la structure cubique de LaCoO_3 , LaFeO_3 et LaMnO_3 .

L'énergie de cohésion par atome E_{coh} de chaque matériau dans les différentes phases a été calculée par la relation suivante [22], [23] :

$$E_{coh}^{LaBO_3} = E_{Tot}^{LaBO_3} - (E_{atome}^{La} + E_{atome}^B + 3E_{atome}^O) \quad (\text{III.4})$$

Où $E_{coh}^{LaBO_3}$ est l'énergie totale du composé LaBO_3 , E_{atome}^{La} , E_{atome}^B et E_{atome}^O sont les énergies spin-polarisées des atomes isolés.

Cette énergie représente la quantité d'énergie nécessaire pour décomposer le matériau en atome isolé fournit une forte liaison.

On remarque que la valeur de l'énergie de cohésion calculée pour chaque composé LaCoO_3 , LaFeO_3 et LaMnO_3 dans la phase cubique est négative.

En utilisant l'énergie de cohésion comme critère de stabilité, nous avons trouvé que la phase cubique est la phase favorite pour les trois composés.

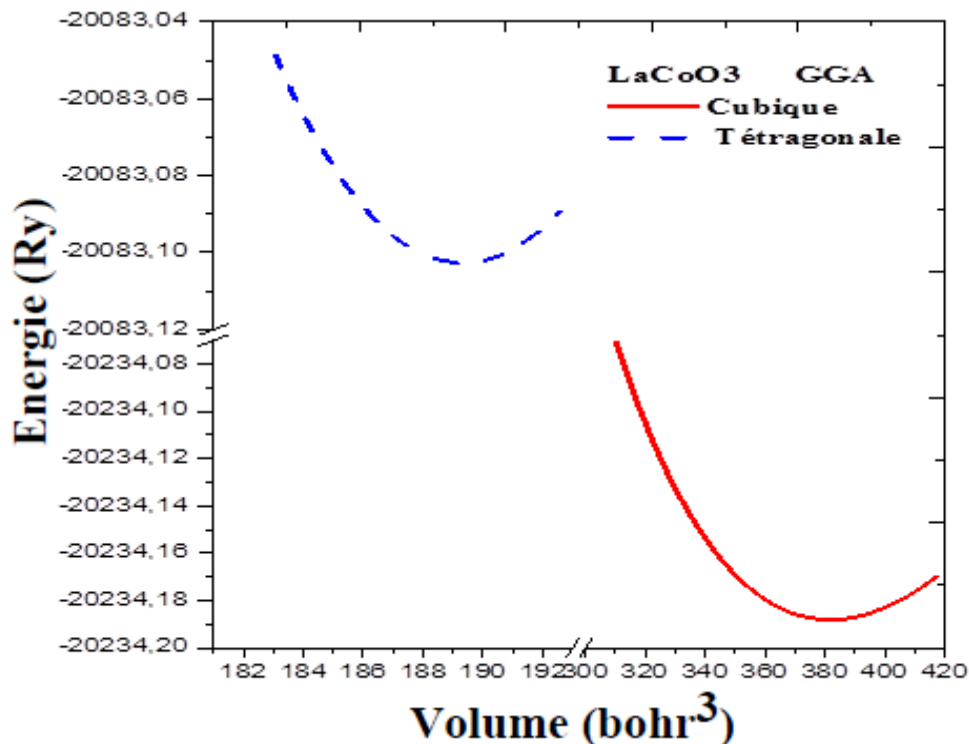


Figure III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de LaCoO_3 dans la structure cubique et tétragonale.

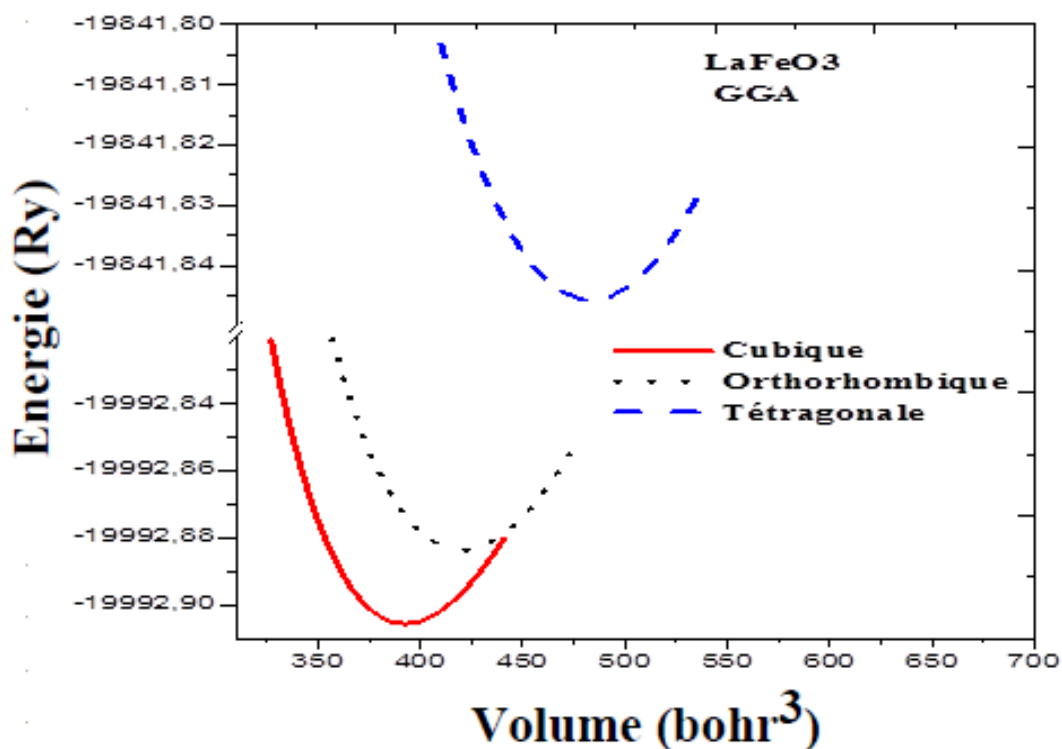


Figure III.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de LaFeO3 dans différentes structures.

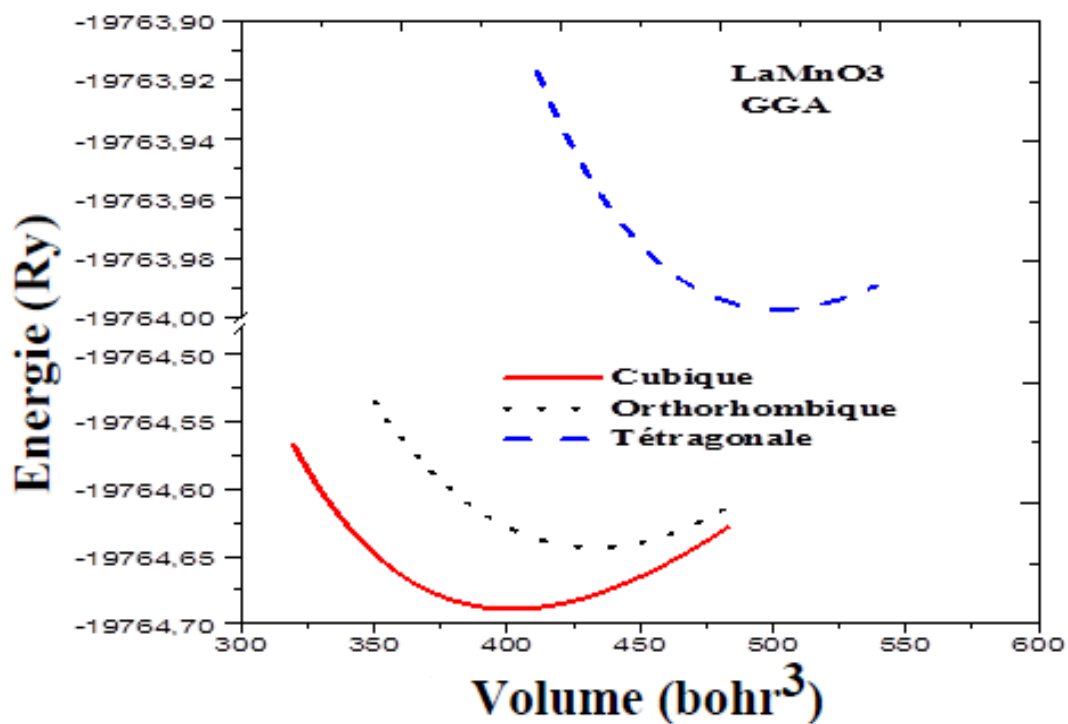


Figure III.4. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de LaMnO3 dans différentes structures.

Tableau III. 3: Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et d'autres paramètres calculés par l'approximation GGA avec spin polarisé, pour les trois composés LaCoO_3 , LaFeO_3 et LaMnO_3 , dans les structures : cubique, orthorhombique, et tétragonale comparés à d'autres résultats expérimentaux ou théoriques disponibles dans la littérature.

Composé	Structure	A	b	c	B	B'	E_{coh}
LaCoO3	Cubique	3.838			184.61	3.7	-2.27
	Tétragonale	5.250		3.773	210.02	1.6	28.88
LaFeO3	Cubique	3.874			156.55	4.8	-2.39
	Orthorhombique	6.160	7.860	5.645	152.16	3.5	-2.32
	Tétragonale	5.390		3.819	158.34	1,6	30.45
LaMnO3	Cubique	3.91			145.38	3.91	-2.14
	Autre calcul	3.90 ^a					
		3.834 ^b					
	Orthorhombique	5.81	7.90	5.67	166.67	2.62	2.23
	Autre calcul	5.556 ^b	7.85 ^b	5.559 ^b			
5.74 ^d		7.66 ^d	5.53 ^d				
Tétragonale	3.599		4.96	98.66	4.60	19.57	

^aRef [18], [21], ^bRef, [19] Exp, ^cRef, [20] FP-LAPW

III.4 Propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques d'un solide s'intéressent à l'étude de la structure de bandes électroniques et de la densité d'états DOS afin de déterminer la nature électronique du matériau, à savoir métallique, semi-conducteur, isolant ainsi que le type des liaisons formé entre les différents éléments de ce solide.

Les pérovskites présentent une variété de propriétés en raison de leurs gaps énergétique qui est relié fortement à la longueur d'onde dans les applications optoélectroniques, c'est pour cela nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques des pérovskites LaCoO₃, LaFeO₃ et LaMnO₃.

III.4.1 Structure de bandes électroniques :

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Elles se composent de la bande de conduction, de la bande de valence et de la bande interdite qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction qui détermine principalement les propriétés de transport du matériau.

Les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique pour les trois matériaux LaCoO₃, LaFeO₃ et LaMnO₃, dans les spin-haut et spin-bas en utilisant les approximations GGA-PBE, GGA+U, mBJ et mBJ+U, afin d'améliorer le gap énergétique (la bande interdite) (voir Figures **III.5**, **III.6**, **III.7**).

Dans le tableau **III.4** nous présenterons les valeurs de la largeur de la bande interdite de ces pérovskites cubiques.

Tableau III.4 : Valeurs du gap demi-métallique HM (eV) et du gap E_g (eV) des pérovskites LaCoO₃, LaFeO₃ et LaMnO₃.

Composé	Méthodes	HM gap (eV)	E_g (eV)	Band Gap	Autre calc.
LaCoO ₃	mBJ+U	1.1	1.8	Direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	
LaFeO ₃	GGA+U	1.2	1.4	Indirect (R \rightarrow Γ)	1.2 ⁱ
LaMnO ₃	GGA+U	0.5	2.8	Indirect (R \rightarrow Γ)	2.78 ^j
	mBJ	0.2	3.4	Indirect (R \rightarrow X)	

ⁱRef [18], ^jRef [24]

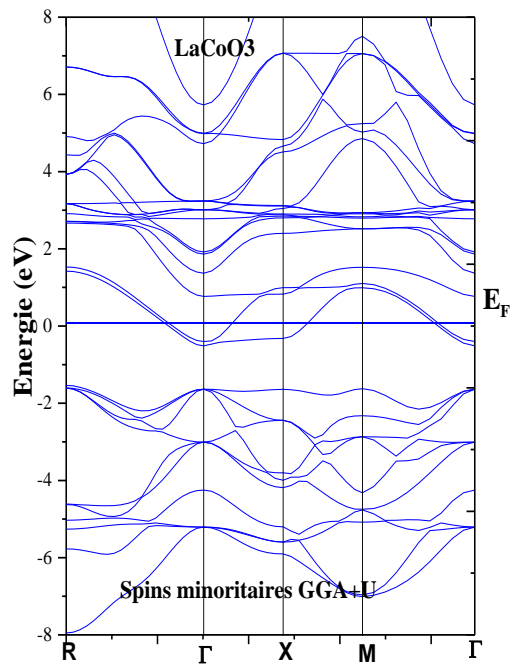
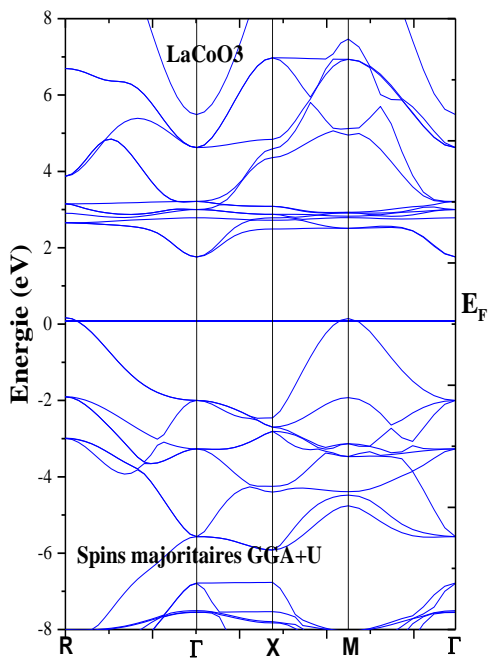
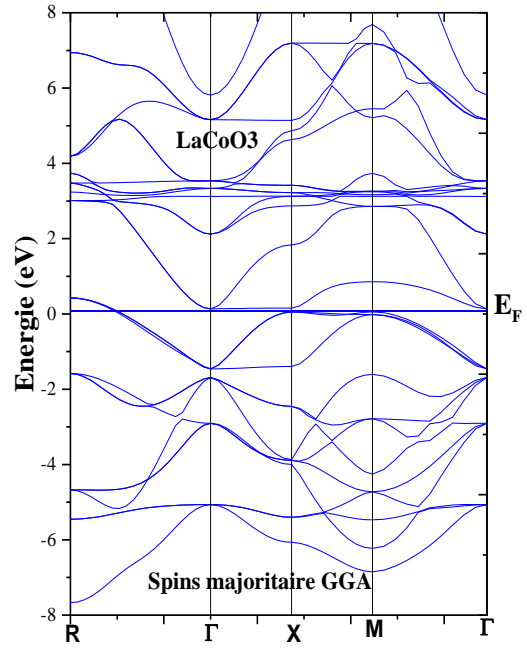
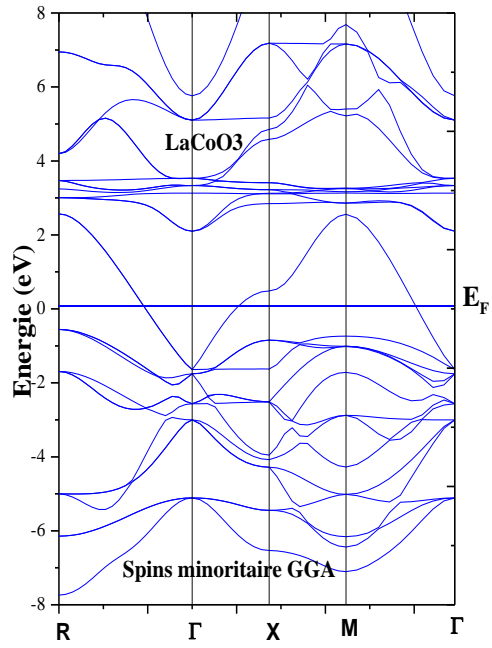
La structure de bandes calculée le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin obtenue par l'approximation GGA, de chaque matériau (**Voir Figures III.5-III.6-III.7**) pour les spins majoritaires et minoritaires montrent un chevauchement de bande au niveau de Fermi (E_F), ce qui nous permet de conclure que les trois matériaux sont métalliques, alors qu'avec d'autres approximations (GGA+U et mBJ+U et mBJ) un caractère différent a été trouvé. L'approximation mBJ est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, a été appliqué en raison de sa précision et ses résultats qui s'approchent aux résultats des gaps énergétiques expérimentaux.

En revanche, LaCoO₃ présente toujours un comportement métallique, malgré la correction d'Hubbard et la méthode mBJ, c'est pour cela nous avons introduit la correction d'Hubbard dans l'approximation de Beck Johnson (mBJ+U) pour élargir et améliorer le gap énergétique dans ce cas.

En introduisant l'approche mBJ+U, nous remarquons l'apparition d'un gap directe ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) de 1.6 eV qui sépare les états anion et cation pour la polarisation spin-bas (**Voir Figure III.5**), tandis que pour la polarisation spin-haut, les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement et il n'y a aucune bande interdite (gap) au niveau de Fermi. Ce résultat confirme la métallicité de ce matériau dans cette direction. Et par conséquent le composé LaCoO₃ est semi métallique.

Le caractère semi-métallique est observé dans le cas du composé LaFeO_3 avec GGA+U. Un chevauchement est remarqué au niveau de Fermi (E_F) pour les spins majoritaires (**Voir Figure III.6**), tandis que pour les spins minoritaires un gap indirect est apparu au niveau de Fermi où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent en deux points différents $R \rightarrow \Gamma$, les largeurs des gaps, suivant les points de haute symétrie, sont reportées dans le tableau **III.4** et sont comparées aux valeurs disponibles dans la littérature. Nos résultats sont un peu plus proches aux résultats expérimentaux [18], avec un gap de 1.2 eV ce qui confirme que LaFeO_3 est un demi métallique. On observe un décalage de bande vers la bande de valence lors du passage de GGA+U à mBJ, suivi par un chevauchement au niveau de Fermi dans les deux directions (**Voir Figure III.6**), donc le composé LaFeO_3 est un métal.

Concernant LaMnO_3 et dans les deux approximations, il a un caractère demi métallique. En effet dans les spins bas ce composé présente un gap indirect dans la direction $R \rightarrow \Gamma$ et $R \rightarrow X$ pour GGA+U et mBJ respectivement, tandis que pour les spins hauts il n'y a aucune bande interdite (gap) au niveau de Fermi. Il faut signaler avec l'application de l'approximation mBJ, il y a eu un déplacement de bandes vers la bande de valence suivi par un élargissement d'un gap de 2.8 eV à 3.4 eV . Nos résultats sont proches aux résultats théoriques [24] (**Voir Tableau III.4**).



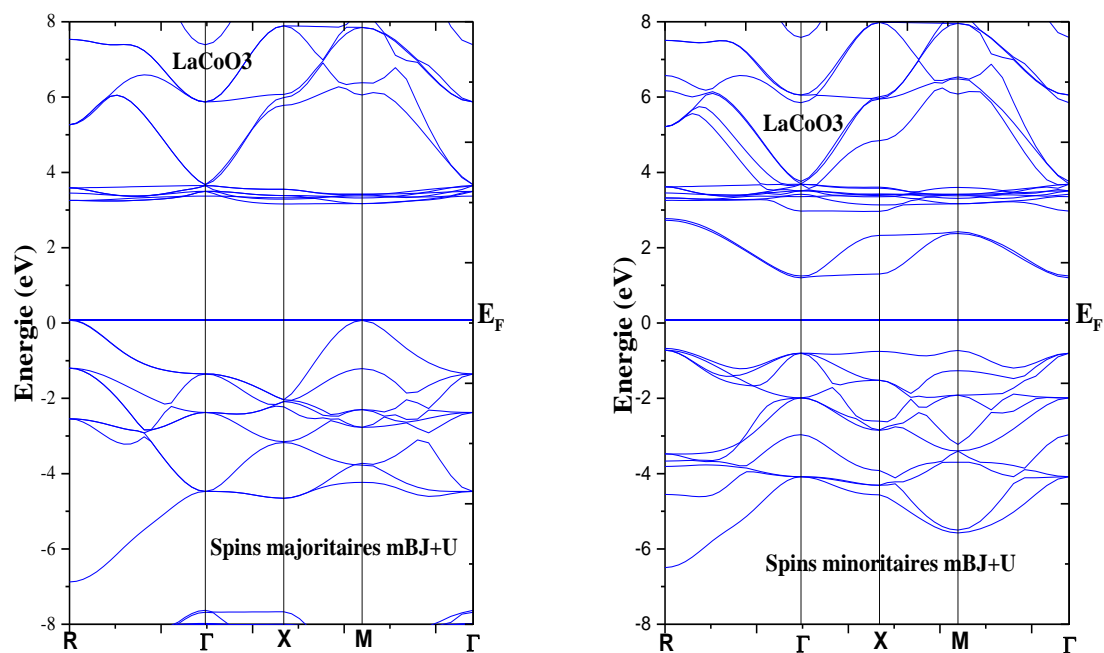
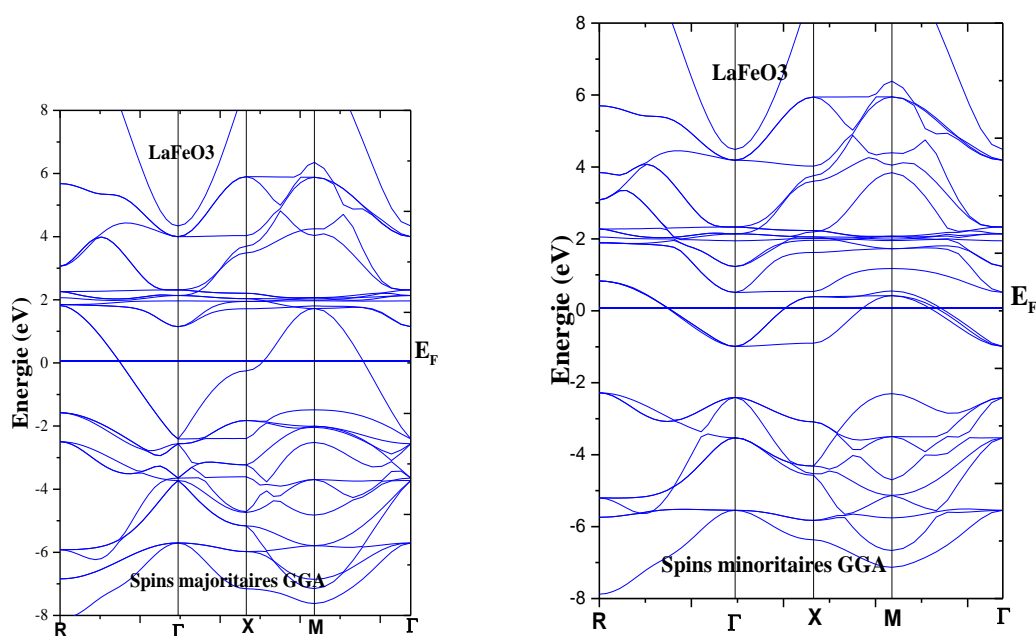


Figure III.5 : Structures de bandes du composé pérovskite LaCoO3 en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ+U.



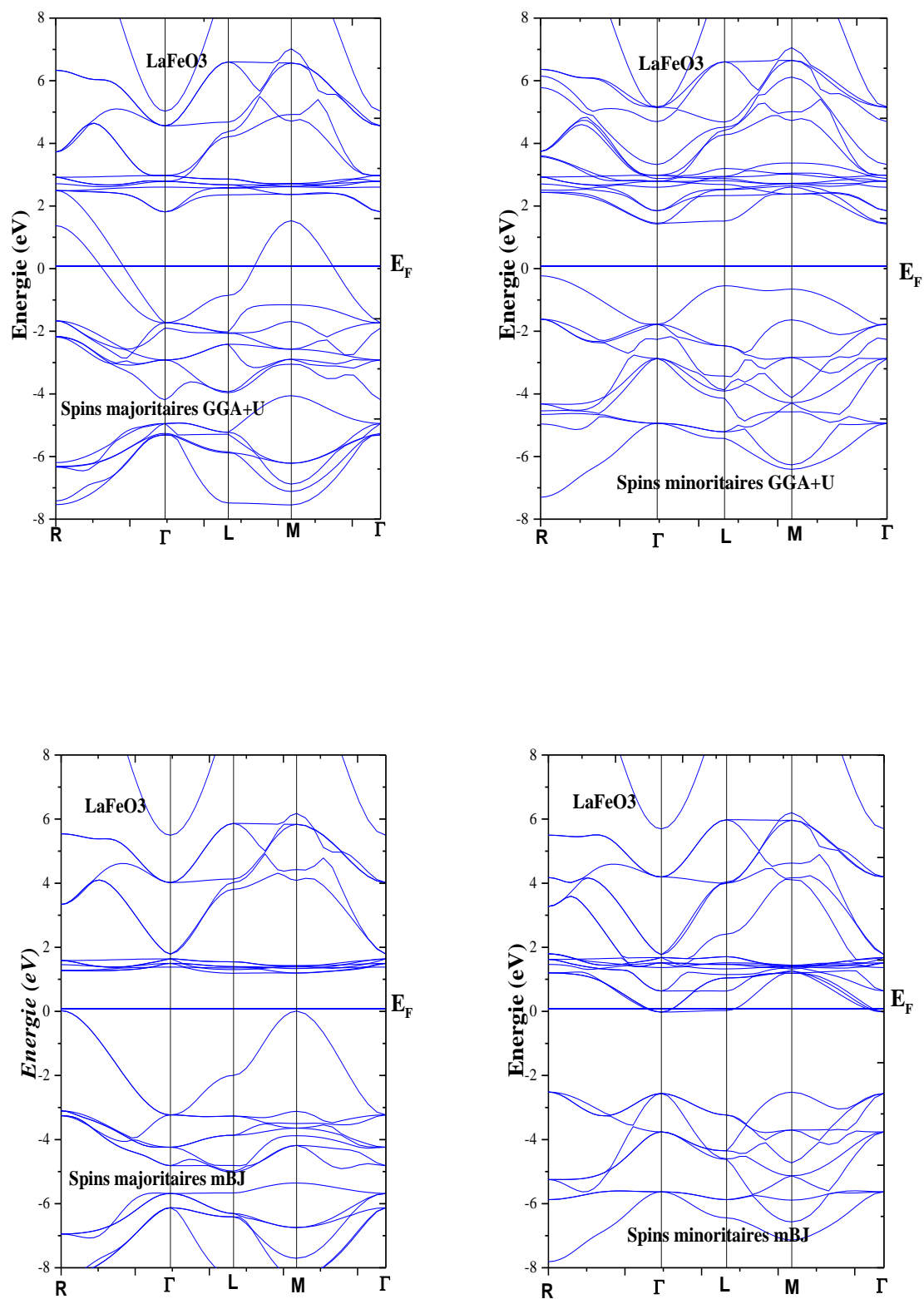
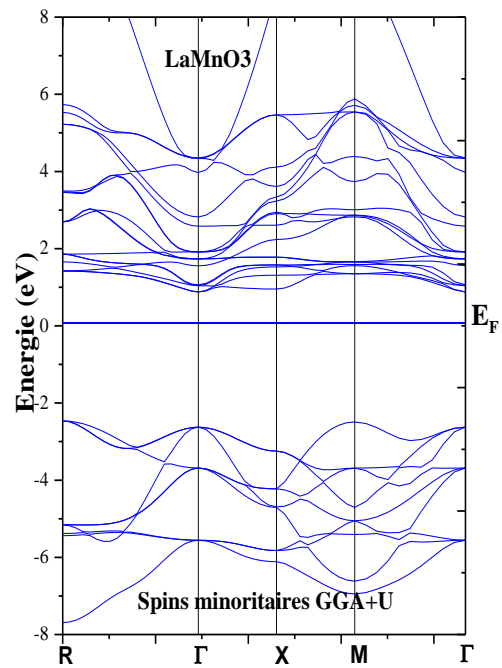
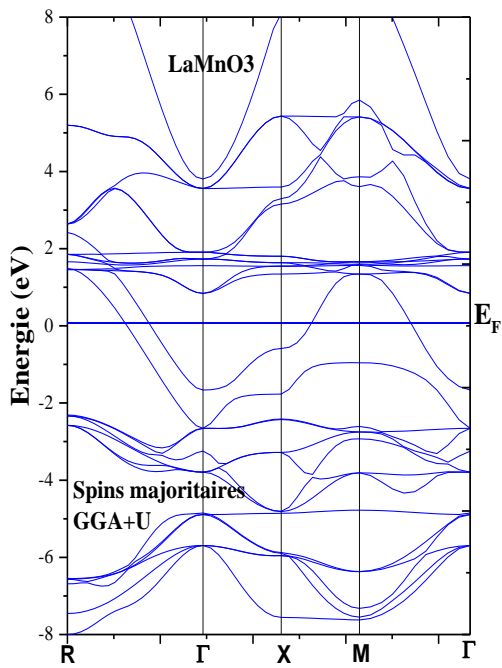
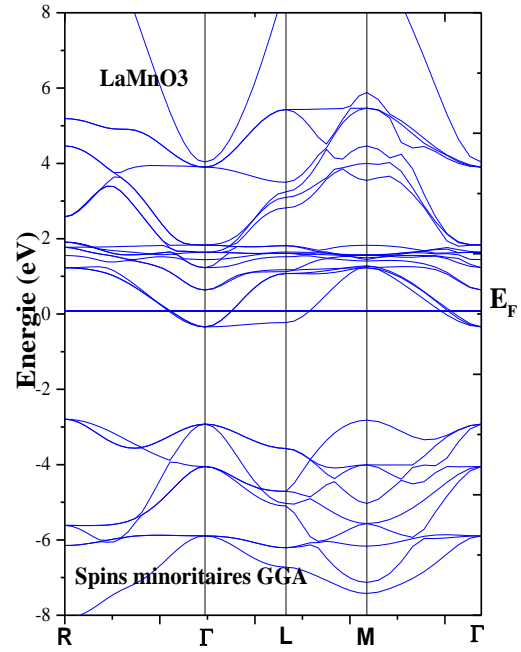
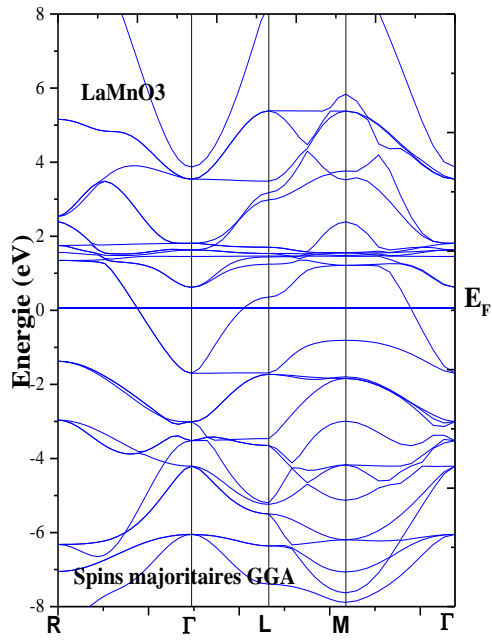


Figure III.6 : Structures de bandes du composé pérovskite LaFeO_3 en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ.



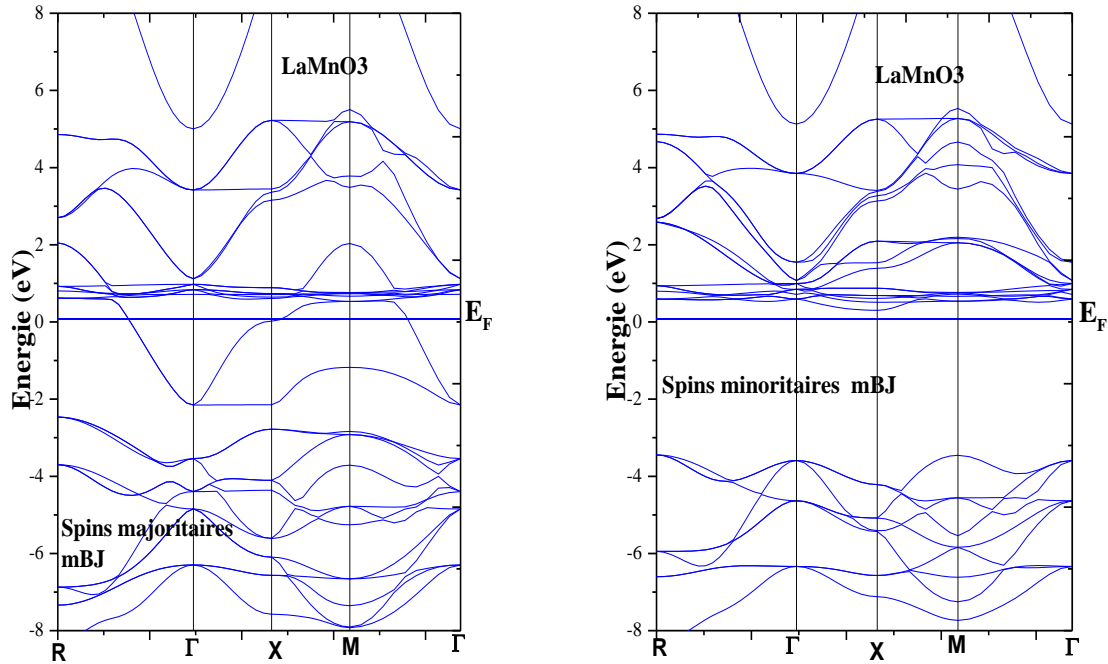


Figure III.7 : Structures de bandes du composé pérovskite LaMnO3 en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ.

III.4.2 Densité d'état :

Les propriétés électroniques des matériaux à l'état solide, sont généralement liées à leurs structures électroniques, c'est-à-dire à la distribution des électrons dans les couches (s , p , d et f) dans le matériau et au niveau de Fermi (E_F). Dont on peut déterminer le caractère prédominant de chaque région, à partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS). Le calcul de la densité d'états nécessite un grand nombre de points spéciaux (nous avons utilisé 3000 points dans la zone de Brillouin).

Les figures **III.8**, **III.9**, **III.10**, illustrent la densité d'état totale TDOS, et partiel PDOS projetés sur les orbitales O (p), La (d, f), B= Co, Fe et Mn (d) des composés LaBO3 (B=Co, Fe, Mn), dans les deux directions, dans la structure cubique ferromagnétique projetées entre -5 et 3 eV pour les pérovskites LaCoO3, LaFeO3 et -5 eV et 5 eV pour LaMnO3. Le niveau de Fermi E_F est pris à une énergie de 0 eV. (TDOS) et (PDOS) sont calculées à leurs états d'équilibre par les approximations GGA-PBE, GGA+U, mBJ et mBJ+U.

Nos matériaux contiennent des métaux de transition, donc le mécanisme du ferromagnétisme est similaires au concept du double échange, d'échange $p-d$ ou bien du dédoublement l'échange $d-d$, qui sont importants pour les composés magnétiques $3d$.

Pour les trois composés et avec l'approximation GGA on remarque qu'il n'y a aucun gap dans les deux directions spin-bas et haut dans la région qui est autour du niveau de fermi comprise entre $[-1, 0.5]$ eV. Dans cette région, le DOS provient principalement des états d de l'atome de transition B (B= Co, Fe et Mn), avec une légère contribution des états p de O et d de La, ce qui indique le caractère métallique de nos trois composés.

En utilisant GGA+U, le matériau LaCoO_3 conserve sa nature métallique (**voir Figure III.8**), cela est dû aux orbitales p de l'oxygène dans le spin haut et aux états d du Cobalt dans le spin bas qui traversent le niveau de Fermi. En passant à l'approche mBJ+U, une bande interdite est apparue dans le spin minoritaire confirmant la semi-métallicité de LaCoO_3 trouvée précédemment dans la structure de bande. Les états responsables du gap sont les états p de l'oxygène de la partie haute de la bande de valence et les états d du Cobalt situés dans le bas de la bande de conduction.

Concernant le composé LaFeO_3 , sa densité d'état totale obtenue par l'approximation GGA+U montre qu'autour du niveau de fermi dans la région comprise entre $[-0,5, 1,5]$ eV dans le spin majoritaire, une faible contribution des états d des atomes Fe et il n'existe aucune contribution des états dans les spins minoritaires ce qui confirme le caractère semi-métallique du matériau (**Voir figure III.9**). En utilisant la TB-mBJ, on remarque que la région comprise entre $[-0.2, 1]$ eV autour du niveau de fermi des deux spins est contribuée principalement par les états d de Fer. Et par conséquent ce matériau est un métal.

Les densités d'état de la pérovskite LaMnO_3 calculées par GGA+U et mBJ sont similaires (**Voir figure III.10**). En effet, autour du niveau de Fermi, un caractère métallique dans le spin-haut originaire principalement des états d de Mn et une nature de semi-conducteur dans le spin bas. Ce composé présente un comportement semi-métallique dans les deux approximations.

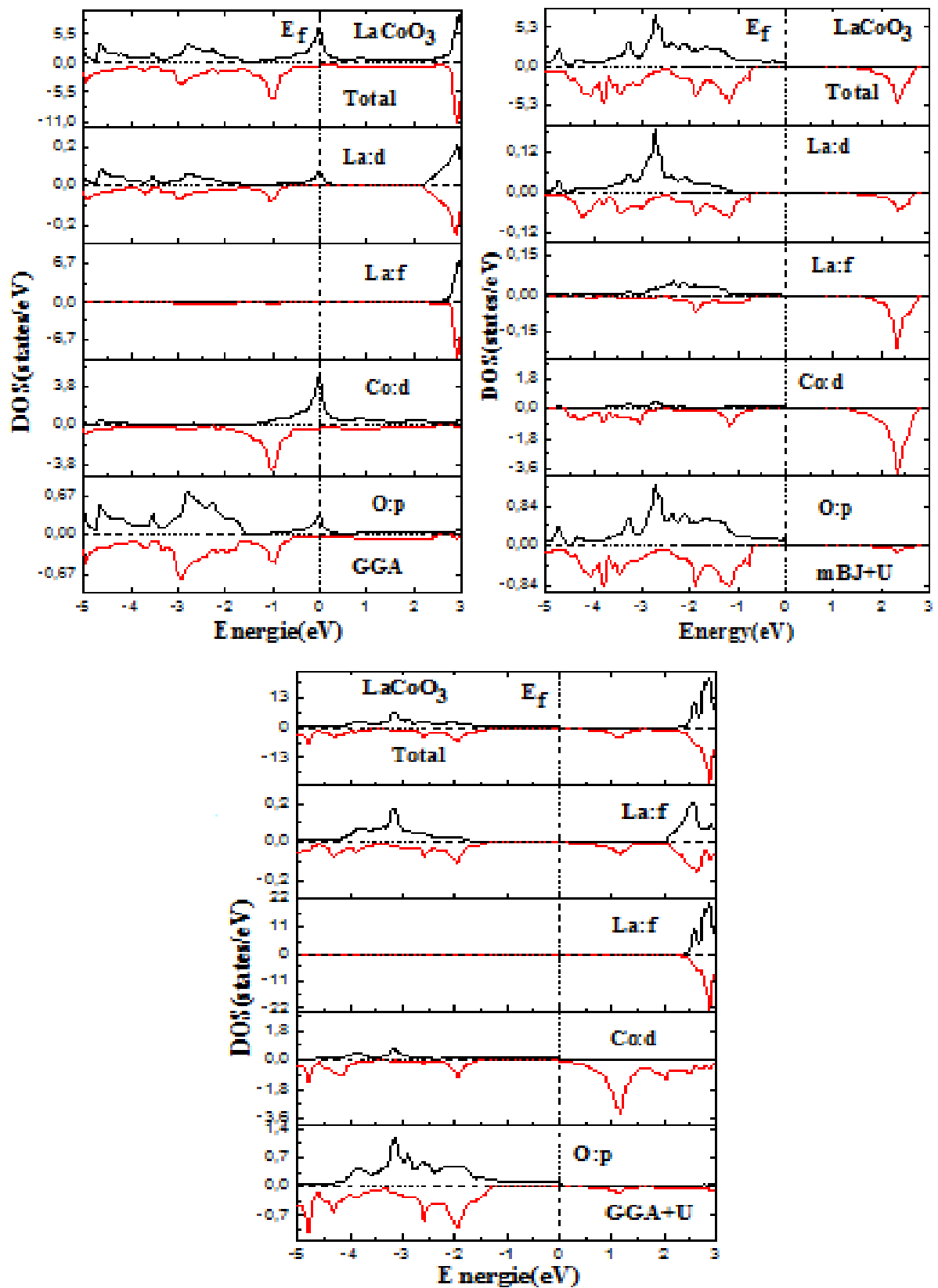


Figure III.8 : Densité d'états totale et partielle des états de LaCoO₃ calculée par GGA-PBE, GGA+U et mBJ+U

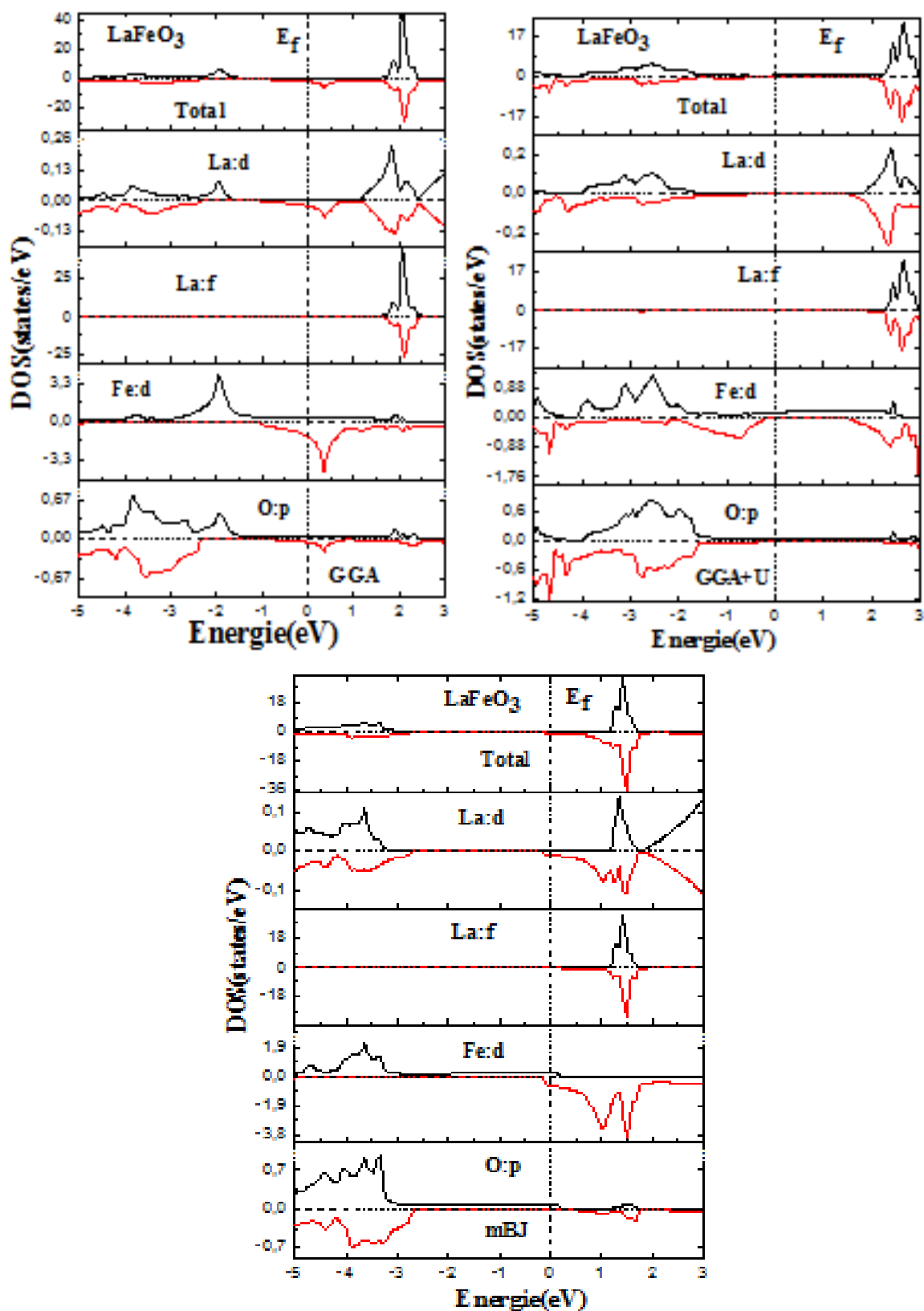


Figure III.9 : Densité d'états totale et partielle des états de LaFeO₃ calculée par GGA-PBE, GGA+U et mBJ.

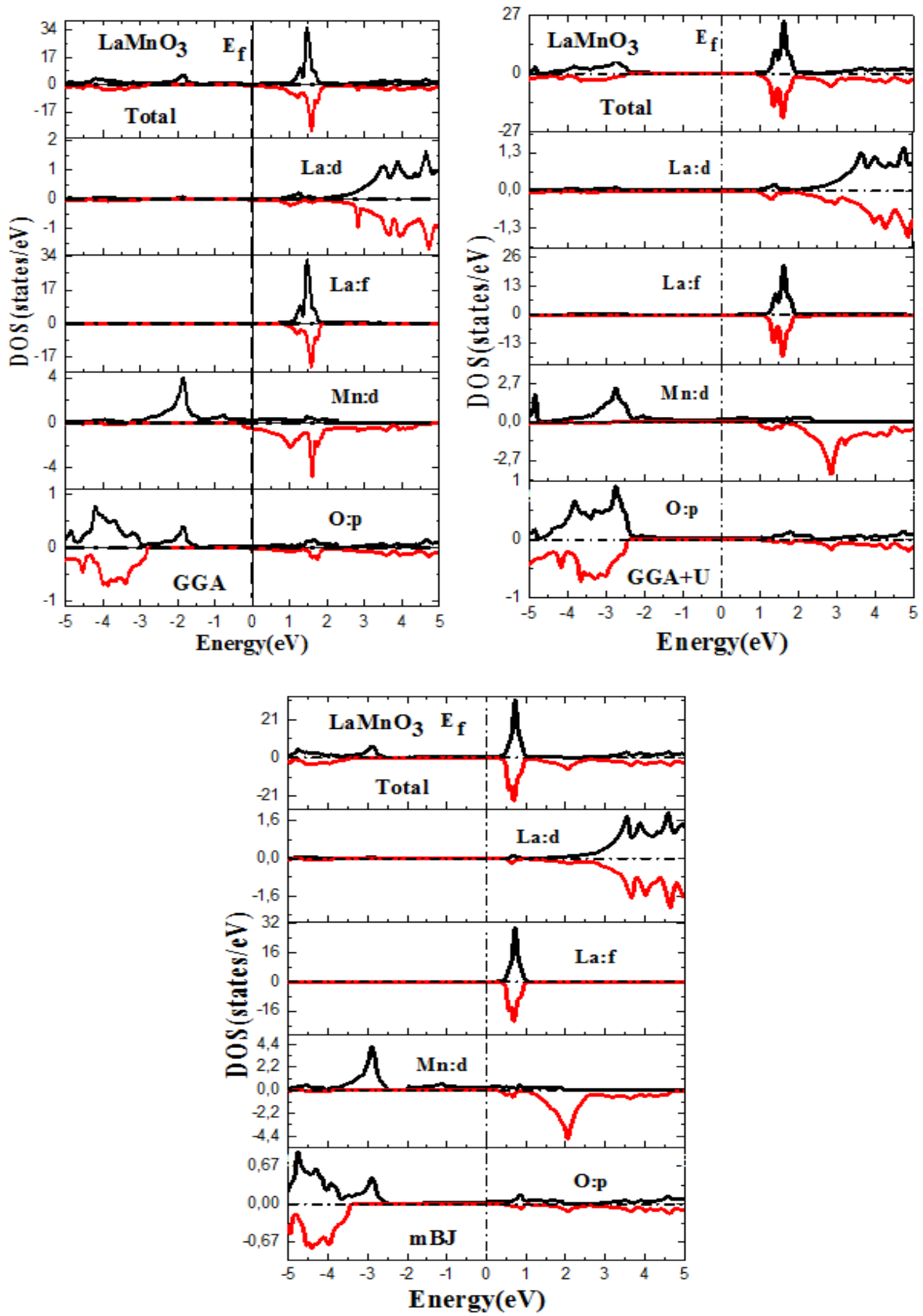


Figure III.10 : Densité d'états totale et partielle des états de LaMnO₃ calculée par GGA-PBE, GGA+U et mBJ.

III.5 Propriétés magnétiques :

Les propriétés magnétiques d'un solide sont la conséquence de la contribution des électrons composant ce solide (grâce à leurs propriétés quantiques). Ces électrons déterminent également la force des interactions entre les atomes dans ce solide [25], [26], qui est la base des différents caractères magnétiques apparus.

La structure électronique des éléments non magnétiques est généralement la même pour les électrons de spin haut et bas. Tandis que, les éléments magnétiques, tels que le cobalt, le fer ce sont des éléments qui possèdent une couche électronique interne incomplète et constituent des matériaux magnétiques importants sont des métaux ferromagnétiques, (les électrons de spin majoritaires est plus basse en énergie que celle des spins minoritaires). De ce fait, les pérovskites à base de ces atomes peuvent être classées en différentes phases, tel que diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique, ferrimagnétique et antiferromagnétique [27], [28], suite à l'arrangement de leurs dipôles magnétiques en absence et en présence d'un champ magnétique extérieur.

Le moment magnétique total de la cellule primitive est décomposé en contribution des sphères atomiques et de la région interstitielle. Nous avons calculé le moment magnétique total, partiel et interstitiel en Bohr magnéton (μ_B) pour les trois composés dans la phase cubique avec spin polarisé obtenus par les approximations suivantes : GGA, GGA+U, mBJ et mBJ+U. Ces valeurs sont reportées dans le tableau (III.5).

On remarque que le moment magnétique total de chaque matériau considéré prend son origine du moment magnétique de l'atome de transition B (B= Co, Fe et Mn) avec une faible contribution des moments magnétiques de lanthane (*La*), l'oxygène (*O*) et de la région Interstitielle.

Le cobalt, le manganèse et le fer ont un moment magnétique important par rapport à celui de lanthanide et l'oxygène, ce qui signifie que le magnétisme dans ces composés est lié principalement à la contribution de ces atomes de transition, tandis que la contribution entre les états *4f* de *La* et *2p* de *O* étant moins importante, ainsi que la région interstitielle.

Le composé LaCoO₃ a un faible moment magnétique de l'ordre de $0.07 \mu_B$ avec GGA, ce qui atteste que c'est un matériau non magnétique. L'approche mBJ n'a signalé aucun changement pour ce composé, tandis que l'introduction de la correction d'Hubbard a provoqué un changement significatif des propriétés magnétiques de la pérovskite LaCoO₃, dont le moment magnétique total est passé de $0.07 \mu_B$ à $4\mu_B$.

On remarque aussi que la valeur du moment magnétique total par unité de cellule est entière : $4 eV$ pour les matériaux $LaCoO_3$, $LaMnO_3$ et $5 \mu_B$ $LaFeO_3$ respectivement obtenues par l'approximation mBJ+U, cela confirme le caractère demi-métallique trouvé dans les propriétés électroniques selon la règle de Slater Pauling.

Les résultats calculés pour les moments magnétiques de $LaFeO_3$ et $LaMnO_3$ sont en bon accord avec le travail expérimental rapporté par Sharma et al [25], [29].

Tableau III.5: Moments Magnétiques Partiels, Totaux et Interstitiels de $LaBO_3$ (B = Co, Fe, Mn).

Composé	Méthode	Moment magnétiques (μ_B)					Autre calcul
		μ_{La}	μ_B	μ_0	μ_{int}	μ_{tot}	
LaCoO3	GGA	0.002	0.006	0.00	0.005	0.07	
	GGA+U	0.007	3.18	0.19	0.14	3.92	
	mBJ+U	-0.02	3.42	0.20	-0.01	4.00	
LaFeO3	GGA	-0.02	2.62	0.06	0.09	3.02	3.7 ^f
	GGA+U	-0.02	4.14	0.26	0.08	5.00	
	mBJ	-0.02	3.48	-0.03	-0.82	3.53	
LaMnO3	GGA	0.01	2.62	0.06	0.18	2.74	4.00 ^h
	GGA+U	0.01	3.57	0.15	0.36	4.00	
	mBJ	0.01	3.35	0.05	0.34	4.00	

^fRef [21], ^gRef [25], ^hRef [29].

III.6 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques sont définies à partir des interactions rayonnement matière, c'est un moyen important pour l'étude des niveaux d'énergie, les états d'excitations, et les défauts cristallins. L'optique fait appel à plusieurs phénomènes comme la réfraction, l'absorption, la transmission, et la réflectivité quand la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide. Le calcul direct des propriétés optiques est basé sur le résultat de la structure de bande, et permet une meilleure compréhension des propriétés électroniques. En effet, la réponse du matériau lors de l'interaction d'un matériau avec une onde, est définie par sa fonction diélectrique complexe (ou permittivité) $\epsilon(\omega)$, qui représente la réponse d'un système à un champ électromagnétique externe. La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique accède au calcul des différentes fonctions optiques comme la réflectivité, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption et permet même de prévoir le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau.

Selon les propriétés électroniques et à l'aide de la structure des bandes, nous avons trouvé que le composé LaCoO₃ a une bande interdite directe.

Ce composé est donc un bon candidat pour l'application dans l'optoélectronique et son pouvoir d'exploitation dans le domaine de l'énergie solaire. Dans ce contexte, nous avons étudié les propriétés optiques de ce composé. Puisque ce matériau est semi-métallique, nous avons pris en considération la contribution de la transition électronique intra-bande dans cette étude. Le calcul direct des propriétés optiques exige une large grille de points k , ce calcul a été effectué dans une gamme d'énergie $[0 - 40 \text{ eV}]$, correspondant à une longueur d'onde de 0 nm jusqu'à 30.996 nm , afin de connaître comment la lumière interagit avec le matériau LaCoO₃ de comportement demi métallique ferromagnétique. En outre ce calcul a été réalisé par le code de calcul ab-initio basé sur la méthode DFT, avec une grille de points k ($k=3000$ points) en utilisant les approximations mBJ+U [30] pour le composé LaCoO₃. Puisque nous n'avons pas d'études expérimentales ou théoriques pour ces propriétés, nos résultats obtenus sont des prédictions pour ce matériau et le gap obtenu par l'approximation mBJ+U est pris pour cette correction.

III.6.1 La fonction diélectrique :

L'interaction rayonnement-matière provoque des transitions électroniques. Dont la fonction diélectrique sera déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les

bandes de conduction, selon la théorie de perturbation [31], qui est exprimée par la relation suivante:

$$\varepsilon = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.5})$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, respectivement. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ détermine les propriétés de propagation et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ décrit l'absorption dans les matériaux, la fonction diélectrique va conditionner sa réponse suite à l'application d'un champ électrique, son calcul passe par des approximations. En générale, les contributions observées dans $\varepsilon(\omega)$ sont attribuées à des transitions à des points critiques car la contribution des transitions n'est importante que dans le cas des demi-métaux. $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est directement reliée à la structure de bande électronique et elle est calculée en faisant la somme de toutes les transitions possibles des états occupés vers les états inoccupés.

$$\text{Im}\varepsilon(\omega) = \varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j\rangle|^2 - (f_i(1-f_j))\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III.6})$$

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers-Kronig [32], [33] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III.7})$$

Où

P représente la valeur principale de l'intégrale de Cauchy définie par :

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\varepsilon(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega} + \lim_{a \rightarrow 0} \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega} \quad (\text{III.8})$$

A partir des parties réelle et imaginaire on peut calculer les différentes fonctions optiques telles que la réflectivité, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption.

La valeur limite de la fonction diélectrique à la fréquence zéro $\varepsilon(0)$ (la partie électronique de la constante diélectrique statique) dépend fortement du gap par la relation de Penn [34].

Nous avons tracé nos résultats obtenus en utilisant l'approximation mBJ+U dans la gamme d'énergie [0-40] eV, la figure **III.11** reporte l'évolution de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du LaCoO₃.

La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ à pression nulle est égale à 3.20 (**Voir Figure III.11**). La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique, augment jusqu'à une valeur maximale à environ 3.33 eV. Après cela, il décroît progressivement et devient négative dans d'autres intervalles d'énergies, ceci montre que dans ces régions d'énergie, les ondes électromagnétiques incidentes sont principalement dispersées par ce composé. Par conséquent, notre matériau présente un comportement métallique et il peut être utilisé à des fins de protection contre les radiations dans cette gamme d'énergie.

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique traduit l'absorption du matériau pendant l'interaction avec l'onde électromagnétique. Donc, les spectres optiques principaux sont attribués à des transitions électroniques dus à la transition des bandes de valence maximales aux bandes de conduction minimales nécessitent la connaissance de la fonction diélectrique Imaginaire.

Nous avons étudié la transition électronique de l'état occupé $O(2p)$ qui représente la bande de valence aux états non occupés représentés par $La(5d)$ et $Co(3d)$, pour LaCoO₃.

On remarque que l'énergie de seuil correspondant au premier point critique se trouve à environ 1.78 eV, pour la bande d'énergie interdite de spin bas du matériau LaCoO₃. Avant le seuil, le matériau LaCoO₃ est transparent et au-delà, on remarque une croissance rapide de $\epsilon_2(\omega)$ avec une succession de pics. A partir des spectres optiques linéaires de $\epsilon_2(\omega)$, il y a principalement quatre pics positionnés à 5.2, 7.87, 17.56 et 21.34 eV. Le premier point critique de $\epsilon_2(\omega)$ provient probablement d'une transition d'électrons entre l'extrême supérieure de la bande de valence (états $O-p$) et la région inférieure de la bande de conduction (états $Co-d$) dans la direction ($\Gamma-\Gamma$). Les autres pics sont dus aux transitions d'excitations électroniques profondes (les états de cœurs du composé)

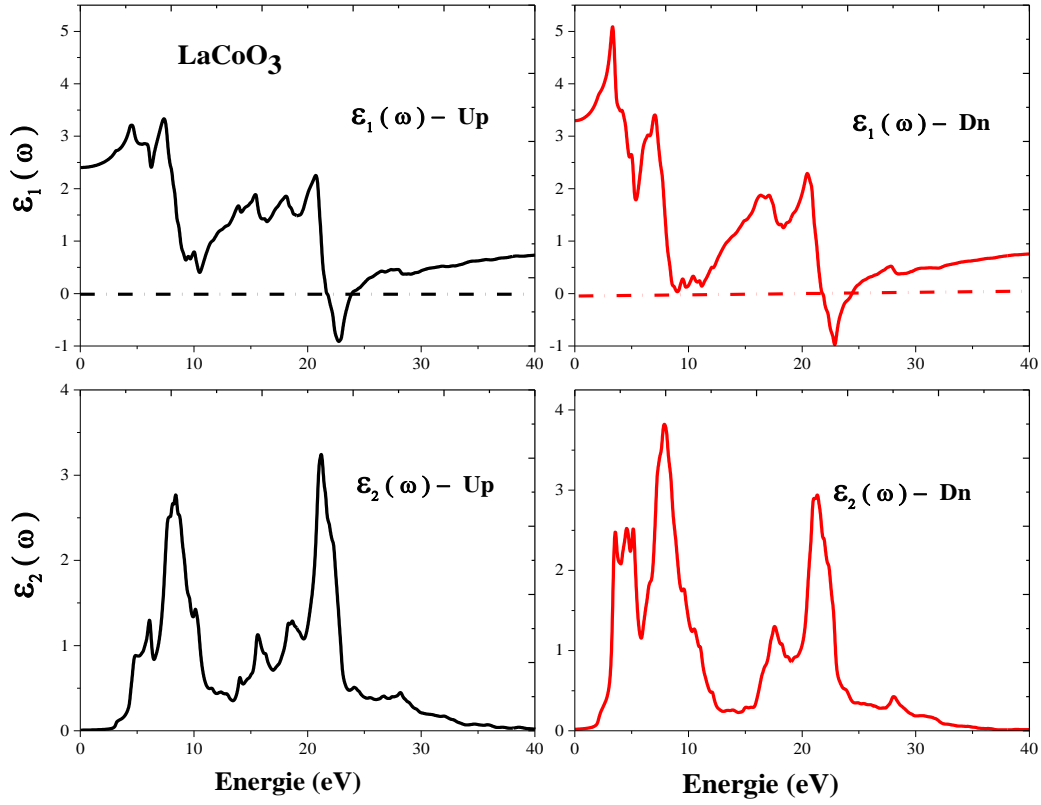


Figure III.11: Fonction diélectrique de LaCoO₃: La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ avec spin polarisé.

III.6.2 La réflectivité et L'indice de réfraction:

La réflectivité est un paramètre très important définis la partie de l'énergie réfléchié à l'interface du solide. Si l'on suppose l'orientation de la surface cristalline parallèle à l'axe optique, la réflectivité $R(\omega)$ découle directement de la formule de Fresnel :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{III.9})$$

Les spectres d'évolution de la réflectivité en fonction de l'énergie du composé LaCoO₃ sont illustrés sur la figure III.12, montrent une réflectivité dans la gamme d'énergie [3 eV à 8.44 eV] et [22 eV à 28 eV], correspondants aux longueurs d'ondes suivantes [413.33 nm à 146.91 nm]

et [56.36 nm à 44.28 nm]. La valeur de la réflectivité maximale est enregistrée à 24 eV correspond à 45%. Ce matériau peut servir de bouclier protecteur contre le rayonnement visible et ultraviolet.

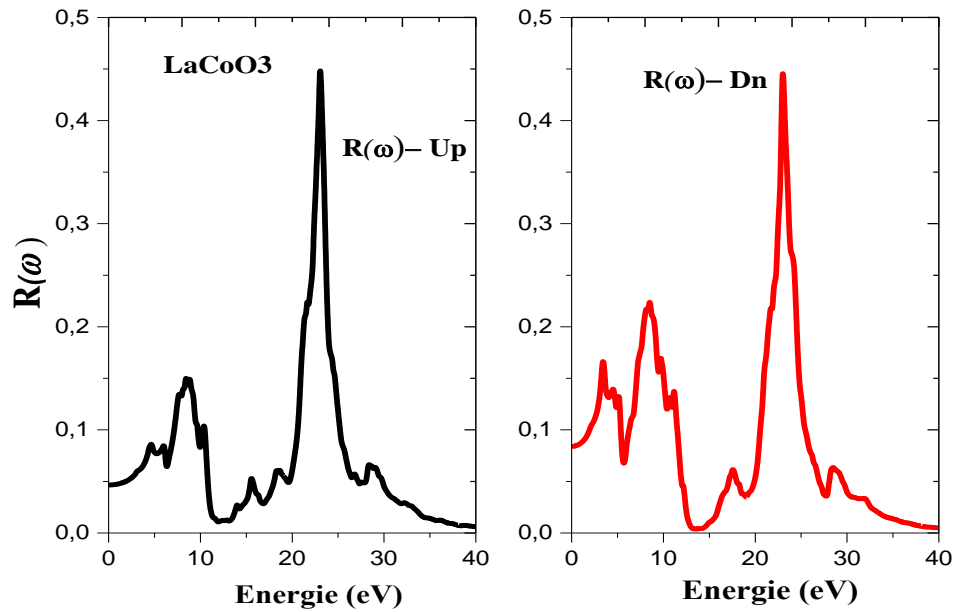


Figure III.12: Variation la réflectivité en fonction du l'énergie du photon (eV) pour le composé LaCoO3.

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe :

$$\mu = n - ik = (\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega))^{1/2} \quad (\text{III.10})$$

Où

$n(\omega)$ est l'indice de réfraction est une grandeur sans dimension elle caractérise la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans un solide et il est directement proportionnelle à la valeur de la fonction diélectrique de ce matériau et $k(\omega)$ est le coefficient d'extinction, appelé également indice d'atténuation. L'indice de réfraction complexe \tilde{n} est directement relié à ϵ par [35] [36]:

$$\epsilon = \tilde{n}^2 \quad (\text{III.11})$$

En outre l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k sont reliés à la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique via les relations suivantes [37], [38] :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega) \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.12})$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.13})$$

La Figure III.13 montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du composé LaCoO3. On remarque, que les spectres de la partie réelle de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_1(\omega)$ évoluent avec l'indice de réfraction.

La valeur $n(\omega)$ pour des faible fréquences peut être estimé comme étant la racine carrée de la fonction diélectrique à un niveau d'énergie nul donc on peut déduire que:

$$n = \sqrt{\varepsilon(0)}, \quad n(0) = \sqrt{3.20} = 1.80 \text{ pour le spin bas.}$$

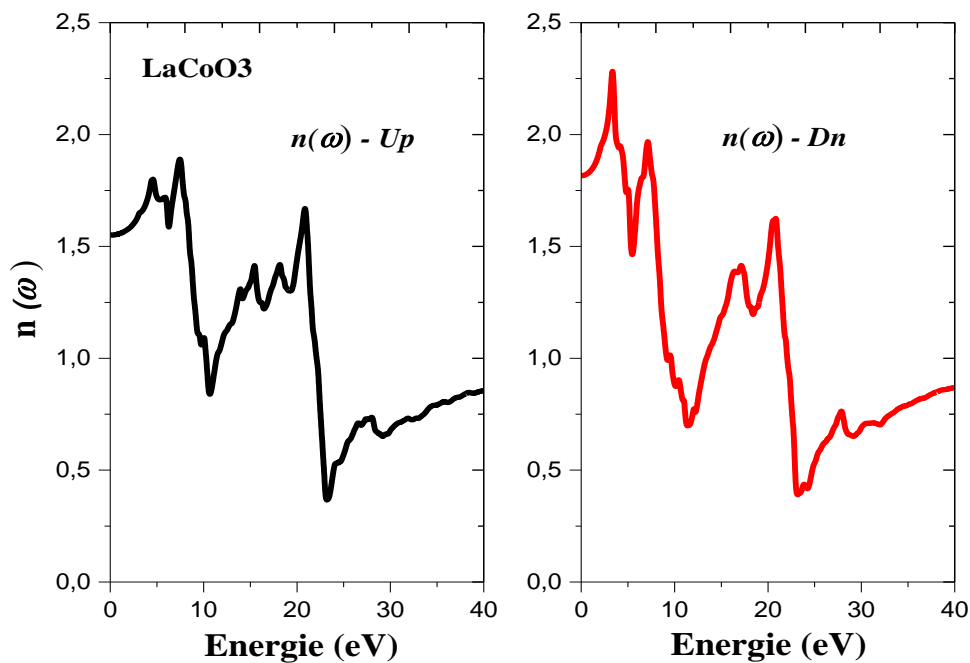


Figure III.13: Variation d'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon (eV) pour le composé LaCoO3.

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudiée une autre famille dérivée de pérovskite à savoir la famille de double pérovskites Ca_2XNbO_6 , $\text{X} = (\text{Co}, \text{Cr} \text{ et } \text{Mn})$.

Propriétés structurales, magnétiques, optoélectroniques et thermodynamique des doubles pérovskites Ca_2XNbO_3 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cr}$) :

III.7 Matériaux étudiés et détails de calcul:

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermodynamiques, d'un ensemble de matériaux de type double pérovskite Ca_2XNbO_6 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}$), dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs sont réalisés par la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet (FP-LAPW) dans le code wien2k [6,7]. Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisé GGA [8] qui nous a donné un résultat incorrect pour les systèmes d'atomes 3d et 4f, fortement corrélés. Cependant, les calculs GGA peuvent être corrigés en utilisant une correction de corrélation forte appelée approximation semi-empirique GGA+U [9]. Nous avons aussi utilisé la méthode de Tran et Blaha (mBJ) [10], considéré comme un potentiel d'échange et corrélation semi-local, il est prouvé qu'elle offre une précision suffisante pour les valeurs des bande gaps des isolants, semi-conducteur, et les demi-métalliques. Les propriétés thermodynamique ont été effectuées également, à l'aide du modèle de Debye quasi-harmonique mis en œuvre dans le code GIBBS, ce programme a été élaboré par Blanco et ces collègues [39,40].

Dans la méthode FP-LAPW [5], la cellule unité est décomposée en sphères Muffin-tin (MT) et en région interstitielle entre les sphères. Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en harmonique à l'intérieur des sphères MT et en série de Fourier dans la région interstitielle. Les ondes planes sont limitées à $R_{MT} \cdot K_{max} = 7$. Les fonctions d'onde de valence à l'intérieur des sphères sont expansé pour une valeur maximale de $l_{max} = 10$. Un nombre de 3000 points k correspondant à une mesh de $(11 \times 11 \times 11)$ a été utilisé pour partitionner la première zone irréductible de Brillouin et pour le calcul des propriétés électroniques et optiques, tandis que la densité de charge de Fourier a été étendue jusqu'à $G_{max} = 24 \text{ (au}^{-1}\text{)}$. Ces paramètres sont trouvés appropriés pour atteindre la convergence de l'énergie totale à 10^{-5} Ry . L'énergie de coupure est choisie égale à -7 Ry (interactions entre les états semi-cœur localisés électrons d'états d et les électrons s et p de valence). La symétrie de cet ensemble des matériaux étudiés

Ca_2XNbO_6 avec $\text{X} = (\text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn})$ est dans le groupe d'espace ($Fm-3m$, no.225), la constante de réseau théorique utilisée est environ de 8\AA et le paramètre (u) de la position d'oxygène était calculé pour chaque composé puisqu'il dépend du métal de transition X (3d) et les valeurs trouvées qui correspondent chaque métal sont : $u_{\text{Co}} (0.2372)$, $u_{\text{Cr}} (0.2410)$, $u_{\text{Mn}} (0.2382)$. Les rayons des sphères MT (R_{MT}) sont 2.37, 1.82, 1.84, 1.93 et 1.62 u.a (unité atomique) des atomes Ca, Co, Cr, Mn, Nb et O respectivement. Ces valeurs sont diminuées de 8% dans l'optimisation de ces structures étudiées.

Dans l'approximation GGA+U pour les états fortement corrélés « Co, Cr, et Mn -3d », nous avons utilisé les valeurs de $U = 6\text{eV}$ et $J = 0.91\text{ eV}$ pour tous nos composés, où U et J sont respectivement la répulsion de Coulomb (U) et l'échange de règles de Hund (J). Ces valeurs ont été prises à partir de Dudarev et al [41,42].

Nous avons essayé le calcul avec $U = 4\text{eV}$, mais le résultat obtenu n'était pas satisfaisant, tandis que la valeur de 6eV , s'accorde bien avec le paramètre de maille théorique et donne une bonne estimation du gap. Le calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre de réseau prises au voisinage du paramètre théorique a été effectué.

III.8 Propriétés Structurales :

Le calcul des propriétés structurales des doubles pérovskites consiste à déterminer en premier lieu la stabilité magnétique (Ferromagnétique, Ferrimagnétique ou Antiferromagnétique), qui signifie l'état le plus stable des matériaux $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$, $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$, $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$, et en deuxième lieu les propriétés structurales telles que le paramètre de maille a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' au voisinage de l'équilibre en effectuant un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau " a " au voisinage du paramètre théorique (a_{the}). Les résultats obtenus sont ensuite ajustés par l'équation d'état de Murnaghan (Eq III.1) [11].

La stabilité magnétique

Nous avons déterminé la stabilité magnétique des matériaux $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$, $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$, et $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$ par l'optimisation de l'énergie en fonction du volume pour trois configurations magnétiques avec spin polarisé:

- **La phase Ferromagnétique (FM)** : dans cette phase les spins des atomes X (Co, Cr, Mn) et Nb sont orientés parallèlement dans la même direction **Voir la figure III.14.a**).

- **La phase Ferrimagnétique (FIM) :** Les moments magnétiques des atomes de transitions X (Co, Cr, Mn) sont alignés antiparallèlement à l'atome Nb mais d'amplitude différente dans lequel le moment magnétique du matériau résultant est différent de 0 (Voir la figure III.14.b).
- **La phase Antiferromagnétique (AFM) :** les moments magnétiques de spin des atomes sont alignés antiparallèlement de telle sorte que le moment magnétique du matériau résultant est nul (Voir la figure III.14.c).

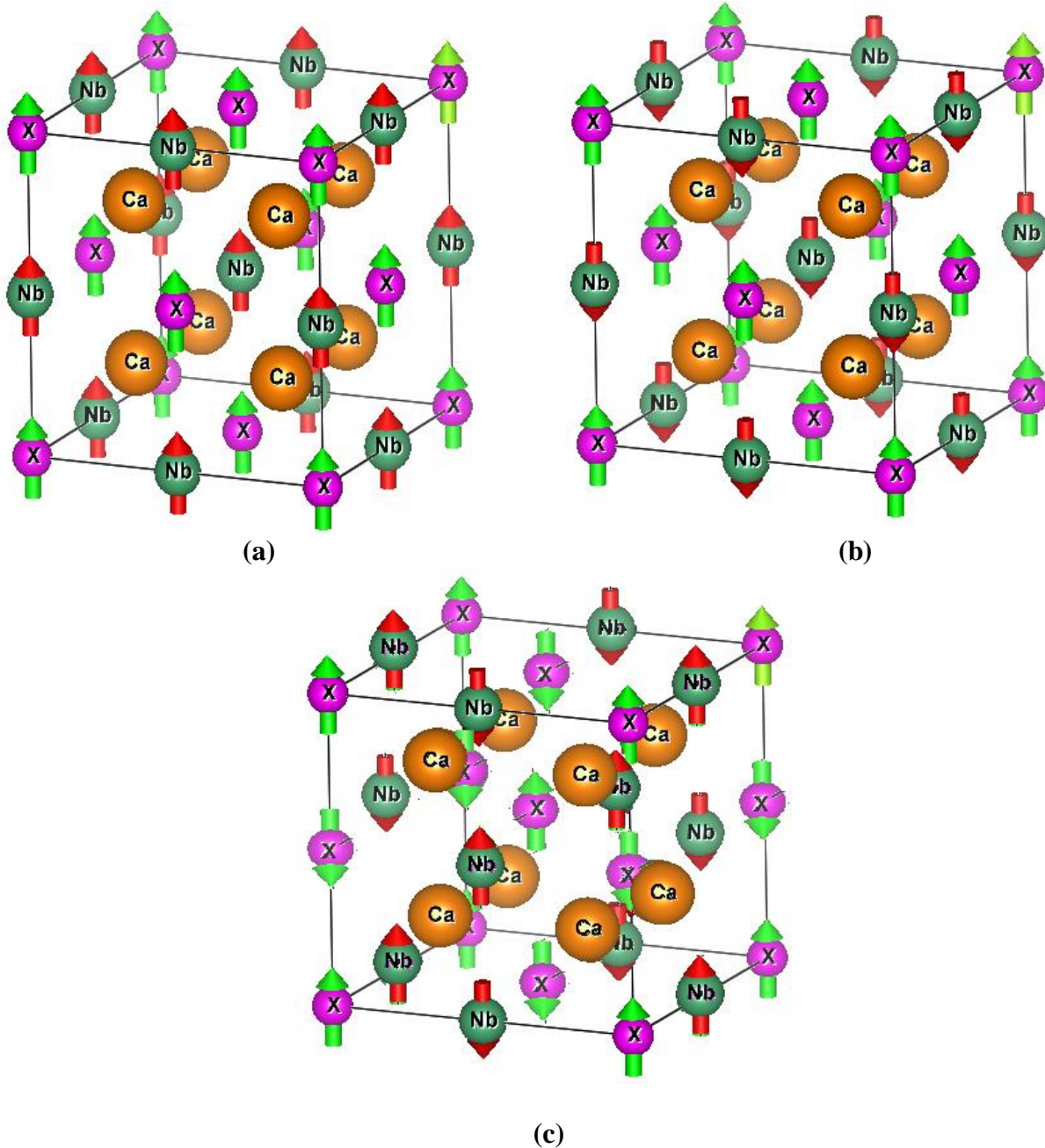


Figure III.14 : La configuration magnétique des trois phases. (a) Ferromagnétique FM, (b) Ferrimagnétique FIM et (c) Antiferromagnétique AFM

Les figures **III.15**, **III.16** et **III.17** présentent la variation des énergies totale en fonction du volume dans les trois phases magnétiques en utilisant l'approximation GGA et GGA+U avec spin polarisé. Nous avons également regroupé le calcul des paramètres structuraux avec la valeur expérimentale dans le tableau **III.6**

A partir de nos graphes, nous remarquons que la différence d'énergie entre les phases est faible, ce qui est possible d'avoir des transitions d'une phase à l'autre sous l'effet de certaine condition comme la température et la pression. Le paramètre de réseau a à l'état fondamental est en bon accord avec la valeur expérimentale [43]. De plus, l'état magnétique le plus stable correspond à l'état d'énergie la plus faible, dans ce cas les trois composés sont stables dans la phase Ferrimagnétique (FIM).

Dans le présent travail, nous avons également calculé l'énergie de cohésion des composés Ca_2XNbO_6 ($X = \text{Co}, \text{Cr}, \text{et Mn}$) à partir de la différence entre l'énergie totale des cellules primitives calculées aux constantes de réseau d'équilibre, et l'énergie atomique calculée pour les configurations d'état fondamental de $\text{Ca}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Nb}$ et O suivant l'équation suivante :

$$E_{coh}^{\text{Ca}_2\text{XNbO}_6} = E_{Tot}^{\text{Ca}_2\text{XNbO}_6} - (2E_{atome}^{\text{Ca}} + E_{atome}^{\text{X}} + E_{atome}^{\text{Nb}} + 6E_{atome}^{\text{O}}) \quad (\text{III.14})$$

La valeur d'énergie de cohésion calculée pour chaque composé et pour chaque phase est négative comprise entre $-4,27 \text{ eV}$ et $-5,05 \text{ eV/atom}$, obtenue par les deux approches GGA-PBE et GGA+U (**Voir Tableau III.6**). Ces valeurs sont indicatives de la force de liaison dans ces composés dans différentes phases, et indiquent que ces composés sont stables et nous pouvons les synthétiser expérimentalement.

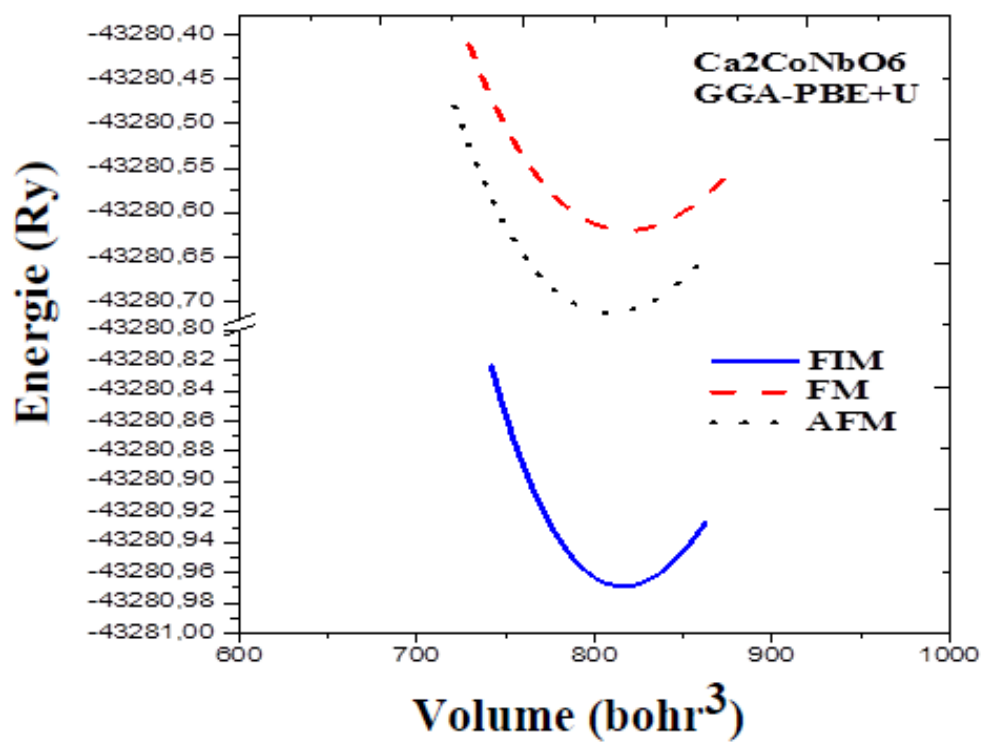


Figure. III.15: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ca₂CoNbO₆, avec spin polarisé (SP) en utilisant GGA+U dans les différentes phases (FM, AFM et FIM).

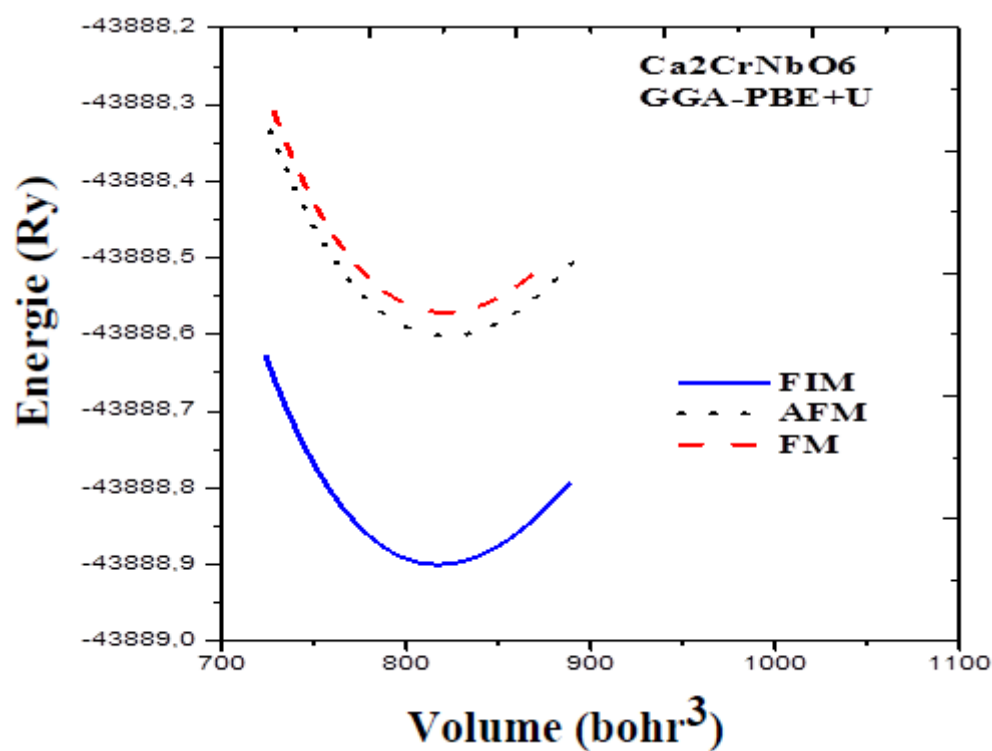
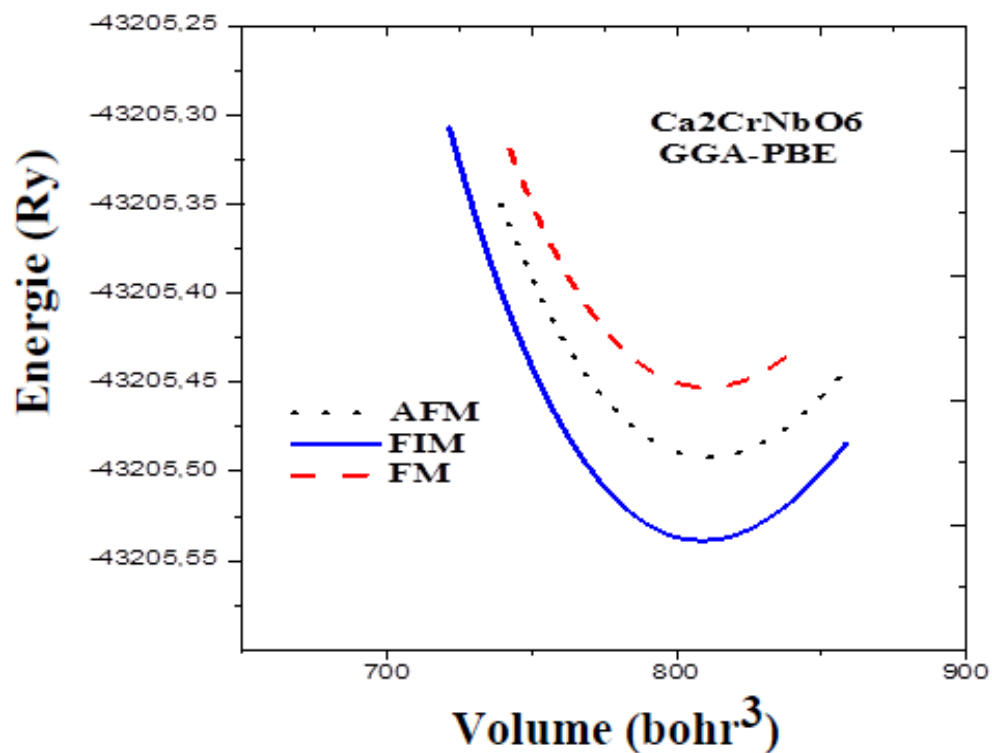


Figure. III.16: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ca₂CrNbO₆ avec spin polarisé (SP) en utilisant GGA et GGA+U dans les différentes phases (FM, AFM et FIM).

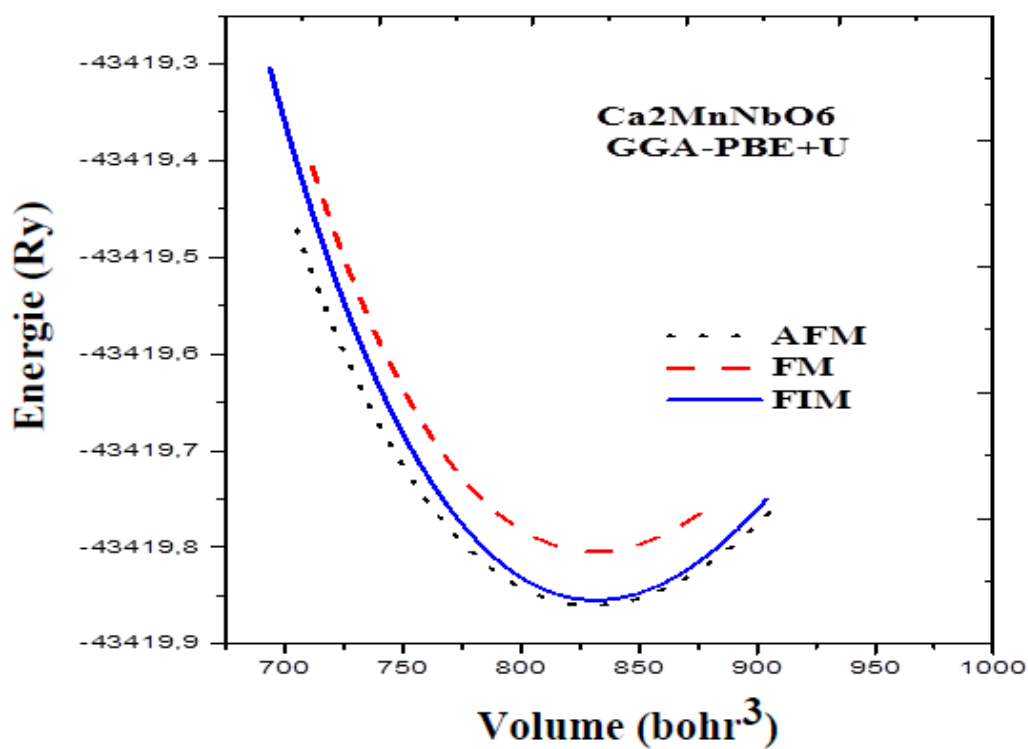
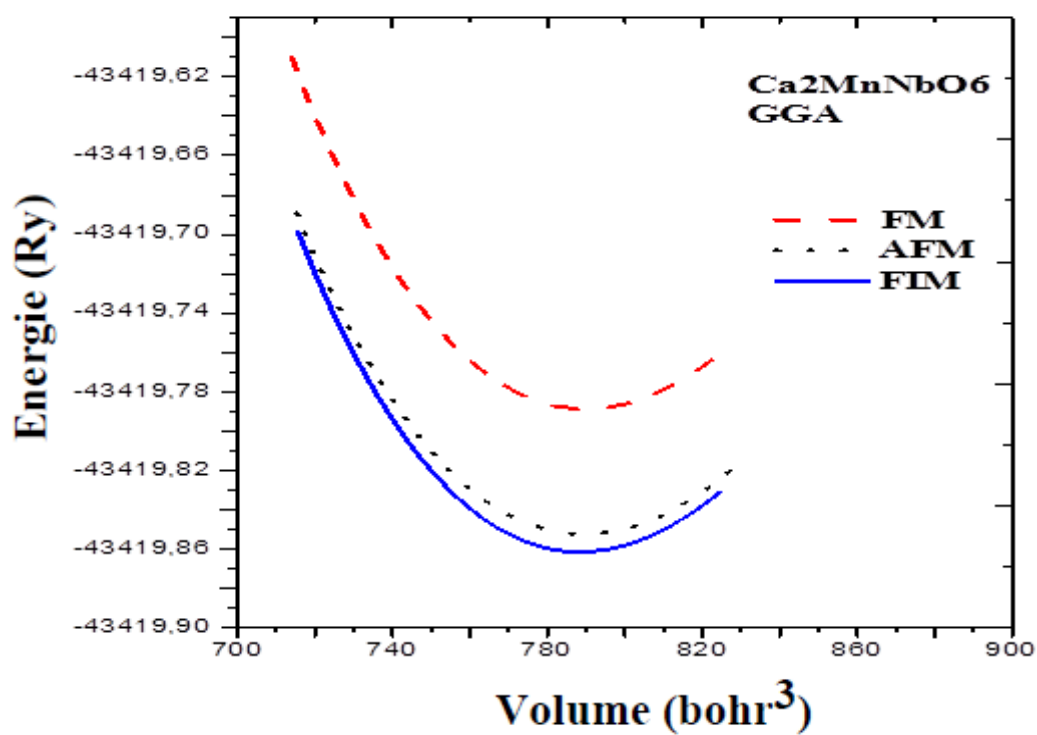


Figure. III.17: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ca₂MnNbO₆ avec spin polarisé (SP) en utilisant GGA et GGA+U dans les différentes phases (FM, AFM et FIM).

Tableau III.6: Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa), sa dérivée B' et l'énergie de cohésion calculés par les approximations GGA et GGA+U, avec $U=6V$, pour les composés Ca_2CoNbO_6 , Ca_2CrNbO_6 et Ca_2MnNbO_6 comparés à d'autres résultats théoriques, ou expérimentales.

Composé	approximation	Phase	a	B	B'	E _{coh}
Ca ₂ CoNbO ₆	GGA+U	FM	7.71	173.1958	4.58	-4.26
		FIM	7.57	169.6339	4.18	-4.28
		AFM	7.26	170.7131	4.68	-4.27
Ca ₂ CrNbO ₆	GGA	FM	7.83	180.0396	4.75	-5.43
		FIM	8.02	180.3289	4.53	-5.64
		AFM	7.38	176.2187	3.55	-5.55
	Autre cal	7.87 ^e				
	GGA+U	FM	7.47	178.8410	4.76	-4.79
		FIM	8.21	179.3916	4.81	-4.89
		AFM	7.86	173.2507	4.30	-4.80
Ca ₂ MnNbO ₆	GGA	FM	7.71	185.8551	4.55	-4.57
		FIM	7.39	184.7760	4.60	-4.64
		AFM	7.76	178.8939	4.54	-4.63
	GGA+U	FM	8.24	165.0831	3.76	-4.32
		FIM	8.06	170.6764	3.19	-4.34
		AFM	8.06	147.9453	3.44	-4.34

^eRéf [43].

III.9 Propriétés Electroniques :

III.9.1 Structures de bandes :

Les calculs des structures de bande des doubles pérovskites $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$, $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ et $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$ ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ.

Notez que la méthode de GGA est inadéquate pour décrire correctement les propriétés électroniques de nos matériaux. D'après nos résultats et littératures, la GGA sous-estime fortement la valeur de l'énergie de l'intervalle de bande. Pour améliorer les résultats obtenus par cette approximation, nous avons utilisé la correction appelée GGA + U, U étant un paramètre de répulsion électrostatique, On a également utilisé la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson TB-mBJ-GGA dans le but de calculer les gaps énergétiques avec une précision similaire à celle des méthodes hybrides telle que la GW (Green Wave) [44], et proches à l'expérience, et par conséquent elle résoudra le problème de la défaillance de la DFT relatif aux gaps contrairement au GGA. Les résultats obtenus sont illustrés dans les Figures **III.18**, **III.19** et **III.20** respectivement pour $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$, Ca_2CrNbO et $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$ pour les deux directions de spins (Spin Haut et Spin Bas).

Selon les figures ci-dessus on remarque que la structure de bande du matériau $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ obtenu par GGA et mBJ dans les deux directions sont identiques, où il est clair le chevauchement de bande au niveau de Fermi pour chaque spin, ce qui montre le caractère métallique. En effet avec l'approximation GGA+U, on remarque l'apparition d'un gap d'énergie indirect ($L \rightarrow \Gamma$) (Voir figures **III.18**) où le maximum de bande de valence est situé au point L et le minimum de bande de conduction situé au point Γ pour les spins majoritaires et par conséquent les spins haut ont un caractère semi-conducteur, contrairement aux spins minoritaires où le niveau de Fermi passe par la bande de valence. On peut conclure que le composé est un semi-métallique, et que l'introduction du coefficient d'Hubbard a complètement changé le comportement du composé. Ce qui signifie que GGA sans la correction de U ne donne pas de bons résultats.

Les structures de bandes du composé $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ obtenues par les approximations GGA, GGA+U et mBJ, présentent un gap direct pour les spins bas où le minimum de la bande de valence coïncide avec le maximum de la bande de conduction en un point Γ ($\Gamma \rightarrow \Gamma$). Les largeurs des gaps, suivant les points de haute symétrie, sont reportées dans le tableau **III.7**,

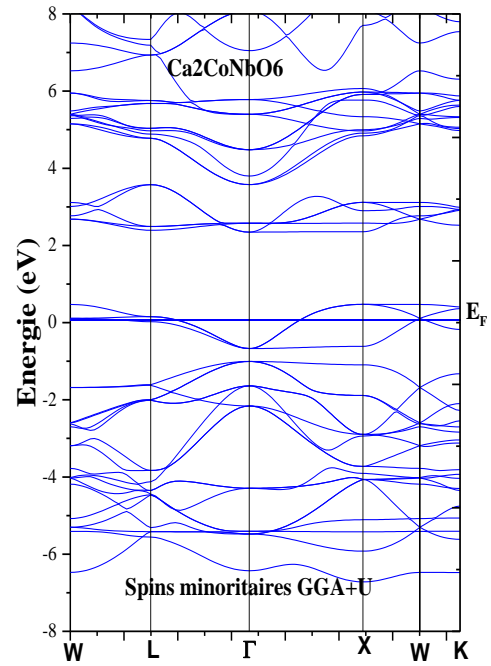
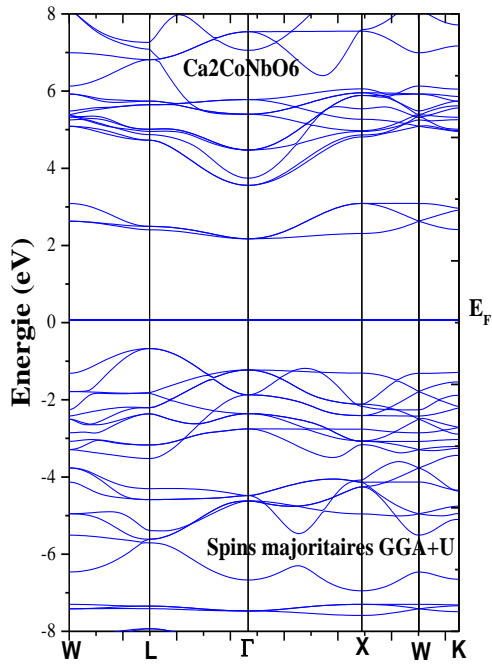
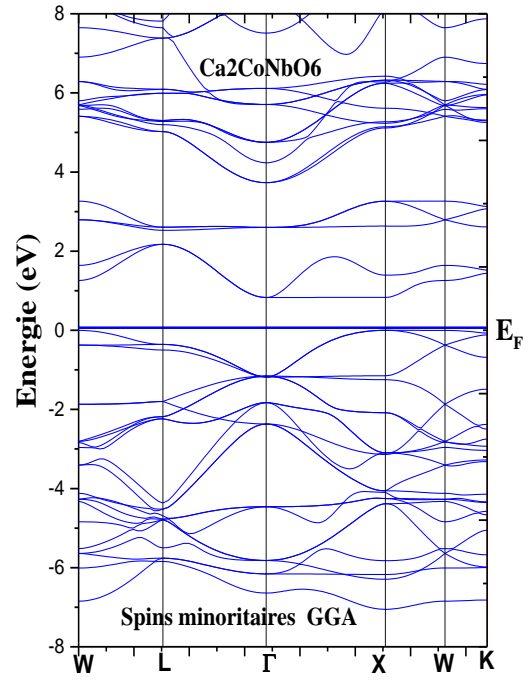
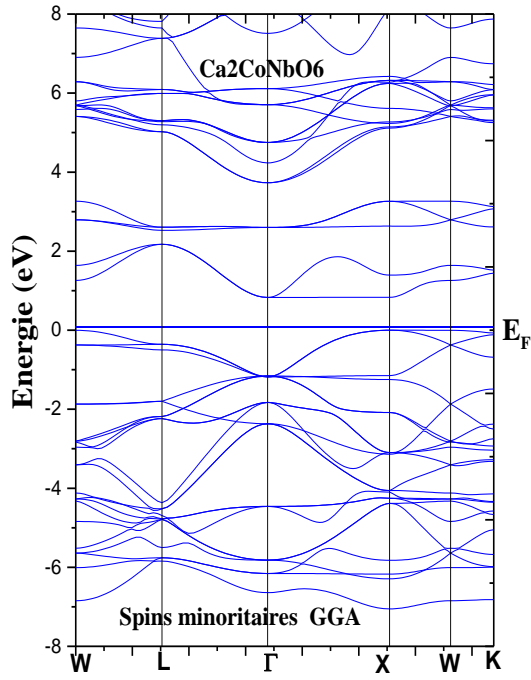
tandis que pour les spins hauts il n'y a aucune bande interdite (gap) au niveau de Fermi (**Voir Figures III.19**), ce qui nous permet de conclure que ce composé est demi métallique.

La structure de bande du composé $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$ obtenue par les trois approximations, montre que ce matériau a un caractère demi métallique. En effet avec les approximations GGA et mBJ ce composé présente un gap indirect dans la direction $\Gamma \rightarrow X$ pour les spins hauts. Il faut signaler qu'avec l'application de l'approximation mBJ, il y a eu un déplacement de bandes suivi par un élargissement du gap de 1.25 eV à 3 eV , tandis que pour les spins bas, un chevauchement est observé au niveau de Fermi (E_F) (**Voir Figures III.20**). Lors du passage de GGA à GGA+U, le gap a conservé sa nature indirecte de direction $X \rightarrow \Gamma$ où le maximum de bande de valence est situé au point Γ et le minimum de bande de conduction est au point X mais un phénomène s'est produit ; le gap se trouve maintenant dans les spins minoritaires et la bande de conduction traverse le niveau de Fermi dans les spins majoritaires. La valeur du gap a augmenté légèrement et devient égale à 2.2 eV . Par conséquent, tous nos matériaux étudiés présentent un caractère semi-métallique.

Dans le tableau **III.7** nous regroupons les différentes valeurs de gap obtenues par les approximations GGA, GGA+U et mBJ de nos trois composés.

Tableau. III.7: Valeurs du gap demi-métallique HM (eV) et du gap E_g (eV).

Composé	Méthodes	HM gap (eV)	E_g (eV)	Band Gap
$\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$	GGA+U	2.00	2.5	Indirect ($\Gamma \rightarrow L$)
$\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$	GGA	0.20	2.1	Direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)
	GGA+U	2.00	2.3	Direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)
	mBJ	1.80	2.8	Direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)
$\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$	GGA	0.20	1.25	Indirect ($X \rightarrow \Gamma$)
	GGA+U	0.50	2.2	Direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)
	mBJ	0.80	3.0	Indirect ($X \rightarrow \Gamma$)



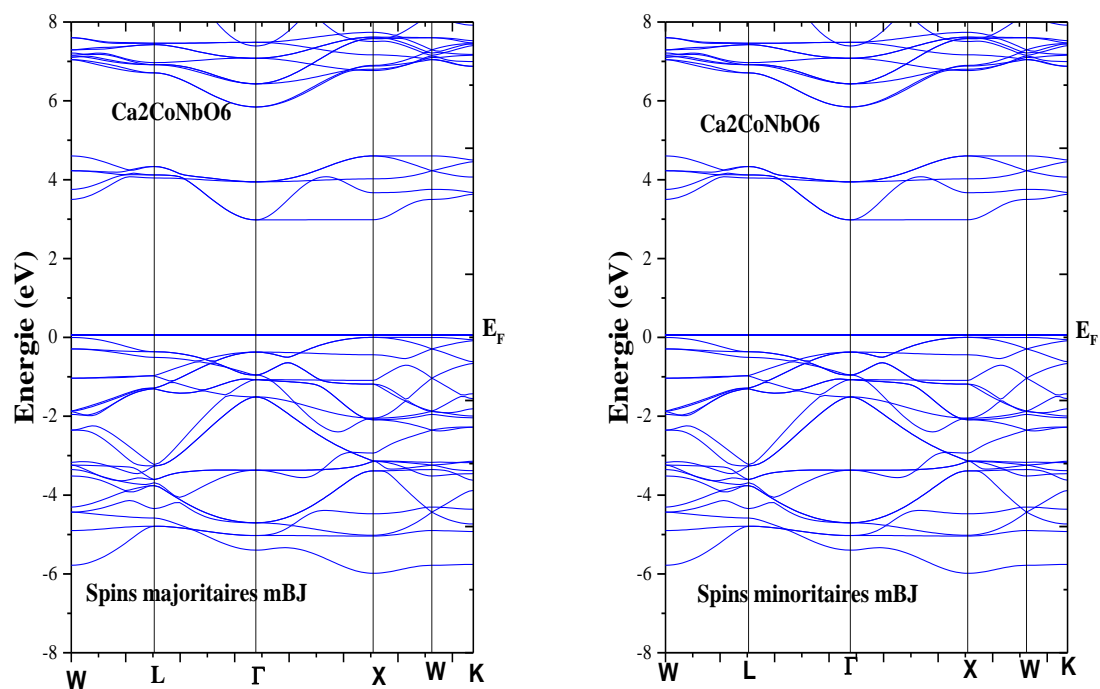
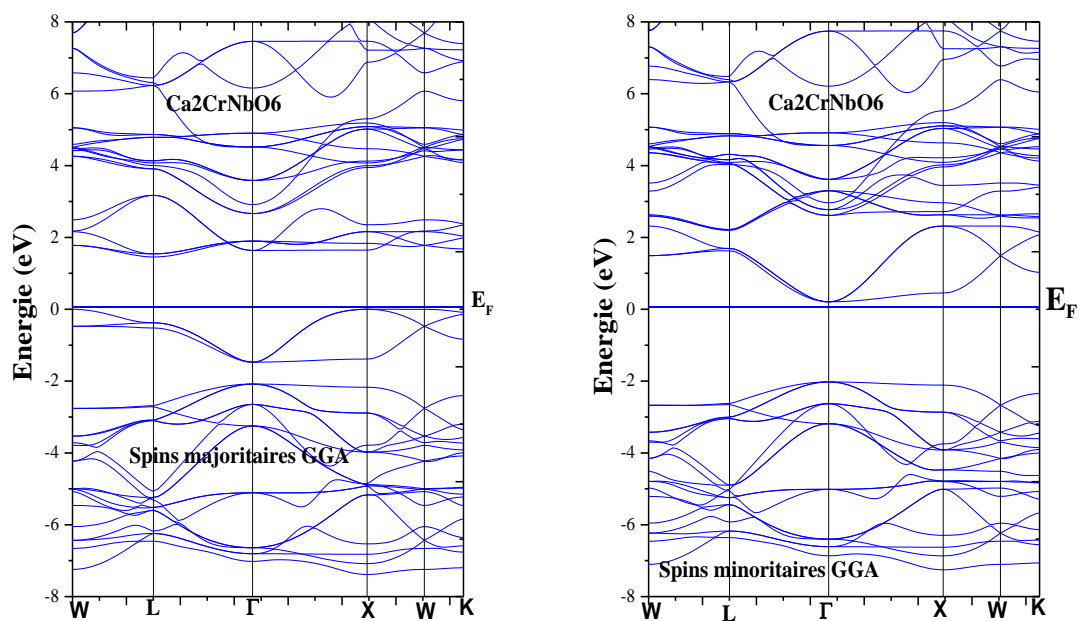


Figure III.18 Structure de bande du $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ obtenue par GGA, GGA+U et mBJ.



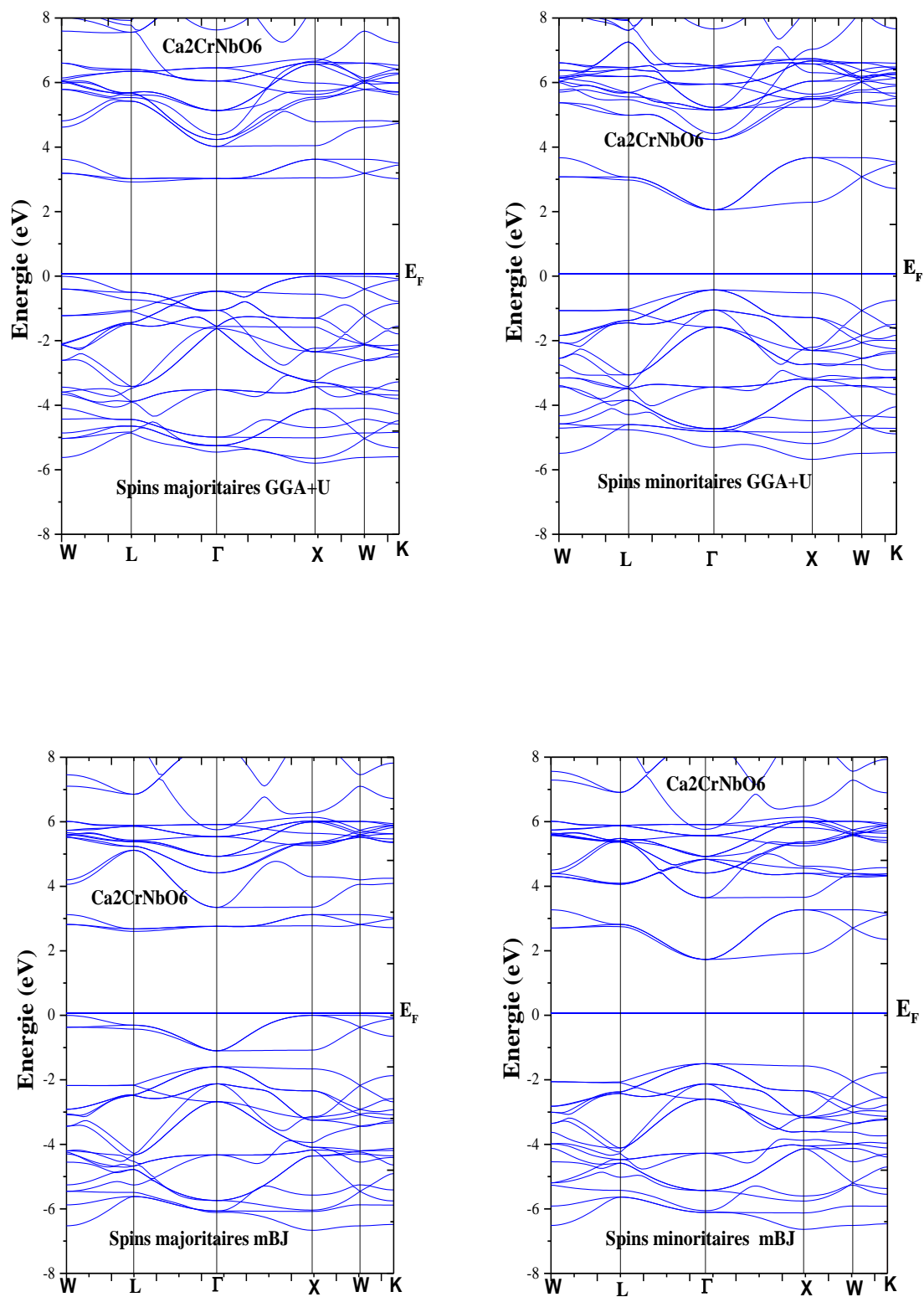
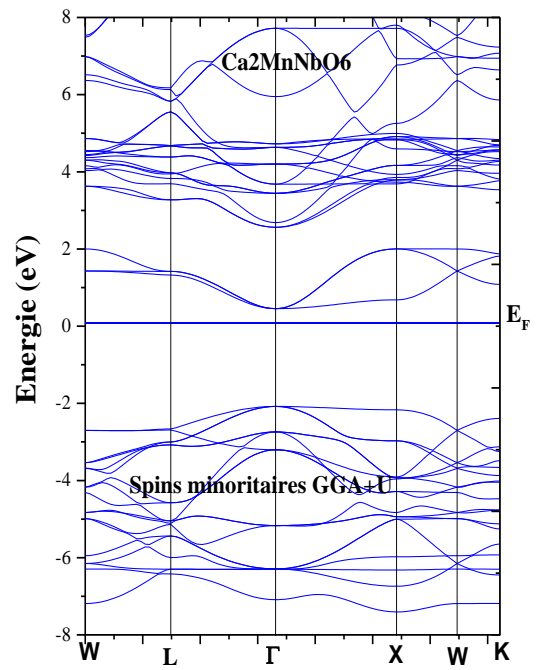
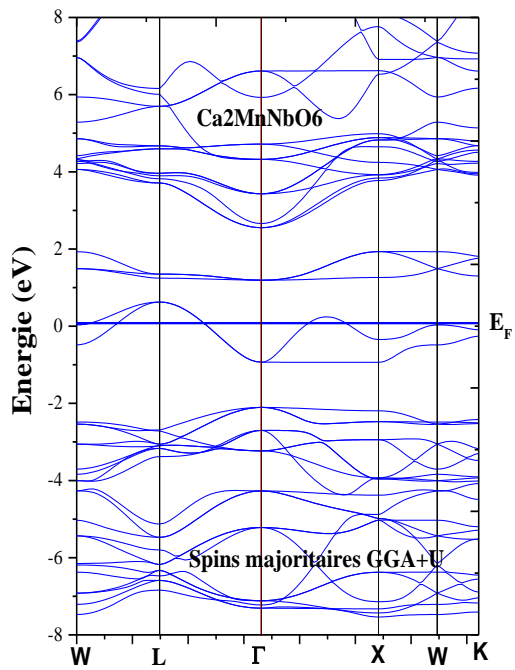
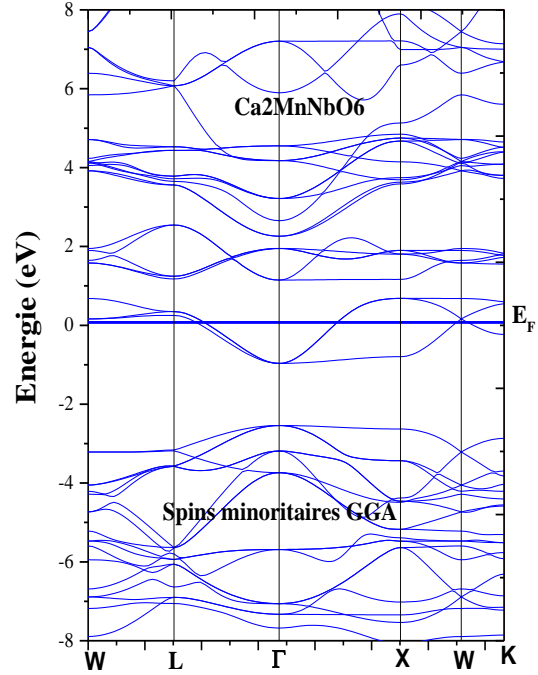
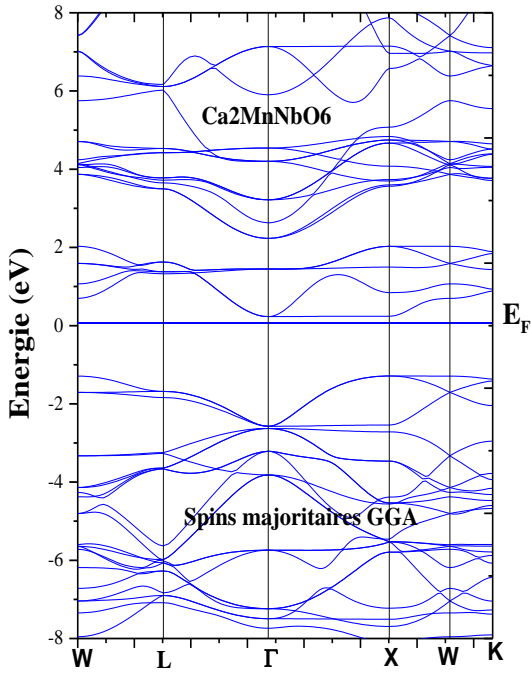


Figure III.19 Structure de bande du $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ obtenue par GGA, GGA+U et mBJ.



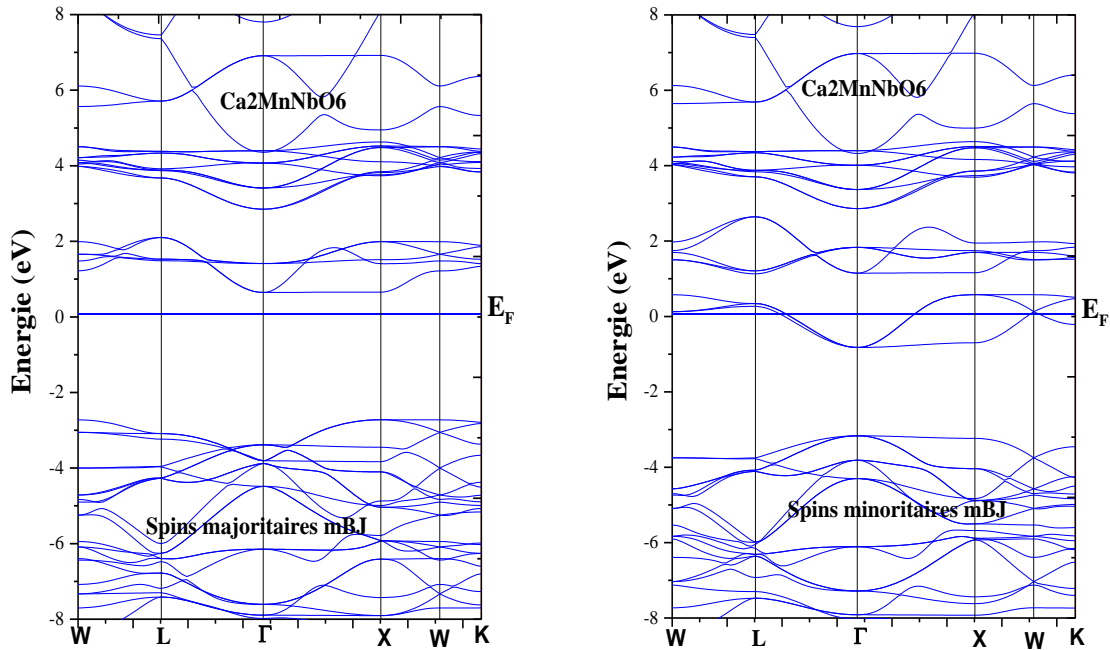


Figure. III.20 Structure de bande du $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$ obtenue par GGA, GGA+U et mBJ.

III.9.2 Densité d'état :

Pour mieux comprendre la nature de la structure de bande électronique, connaître ainsi la nature et les états responsables des liaisons et le type d'hybridation, et déterminer le caractère prédominant pour chaque région. Dans notre étude nous avons réalisé un calcul des densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des doubles pérovskites $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$, $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ et $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$, dans la phase magnétique stable dans les deux directions de spin, en utilisant les trois approximations GGA-PBE, GGA+U et mBJ. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures III.21, III.22 et III.23 projetées entre -5 et 3 eV. Le niveau d'énergie à 0 eV, qui indique les principales caractéristiques.

Nous observons clairement que le matériau $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ présente une DOS symétrique avec GGA et mBJ. Le caractère métallique est observé dans les deux directions, cette métallicité est due aux états $\text{Co} : d$ et $\text{O} : p$ qui franchissent le niveau de Fermi (E_F). Alors que par la méthode GGA+U dans les spins majoritaires ce composé est semi-conducteur et dans les spins minoritaires il présente un comportement métallique, produit principalement par la forte corrélation entre $\text{Co} : d$ et les états d'orbitales de la couche p de l'oxygène O autour de niveau

de fermi, l'orbital d de Co est l'atome prédominante (**Voir la Figure III.21**). Par conséquent ce composé est un demi métallique.

La densité d'état totale de Ca_2CrNbO_6 pour les deux spins avec les trois approximations (GGA, GGA+U et mBJ), montre que les spins majoritaires sont contribués par les états d de Co et légèrement par les états p de O de la bande de valence vers la bande de conduction, dans la région localisée autour de niveau de fermi. Les spins majoritaires passent par le niveau de fermi, et il existe un gap dans la bande de spin minoritaire (**Voir Figure III.22**),

(il y a aucune contribution autour de niveau de fermi). Dans ce cas, la demi-métallicité provient de l'hybridation $p-d$. Et par conséquent, le composé Ca_2CrNbO_6 est demi-métallique.

Les densités d'état de la pérovskite Ca_2MnNbO_6 calculées par GGA et mBJ sont similaires, et n'indique aucune contribution des états du spin haut autour du niveau de Fermi (**Voir Figure III.23**). L'effet d'hybridation est important au niveau des états d du Mn avec une petite contribution d'état p de O des spins hauts, contrairement avec GGA+U, mais ça n'empêche pas que la densité totale est liée principalement à l'atome de transition Mn . Ce composé représente un comportement semi-métallique avec GGA et mBJ.

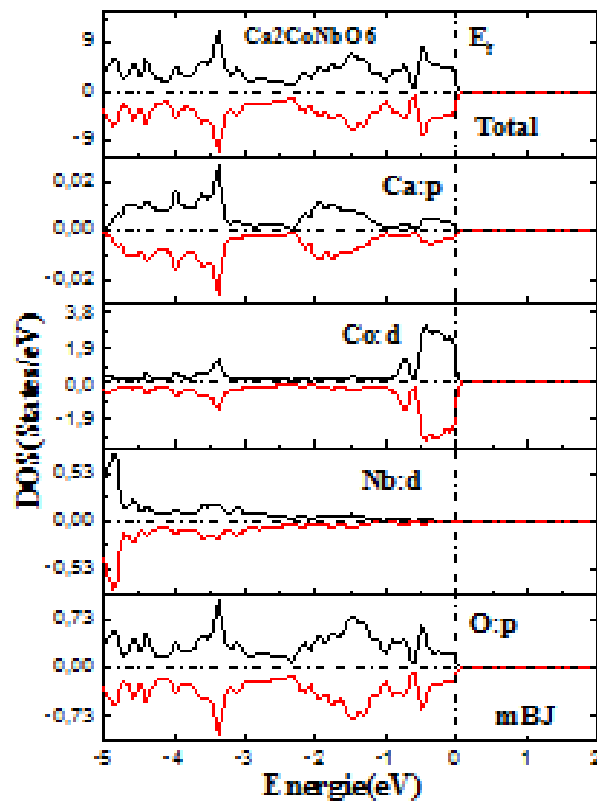
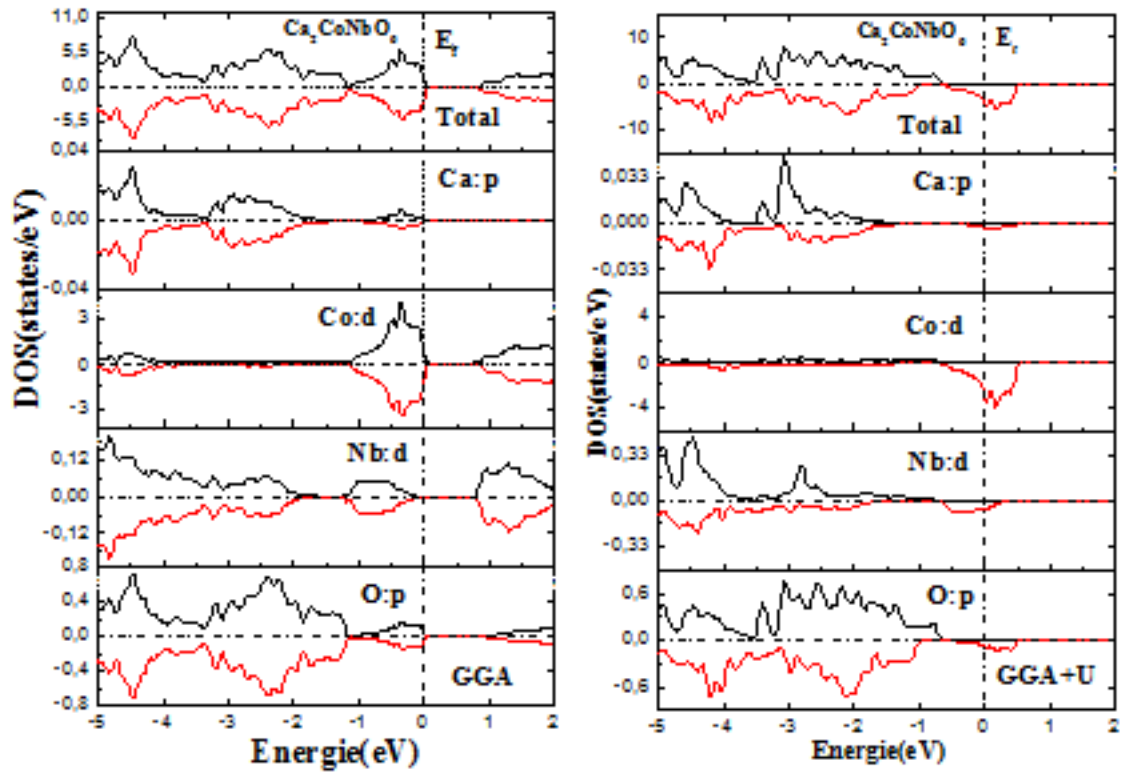


Figure III.21 : Densité d'état totale et partiel de composé $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ avec GGA, GGA+U et mBJ.

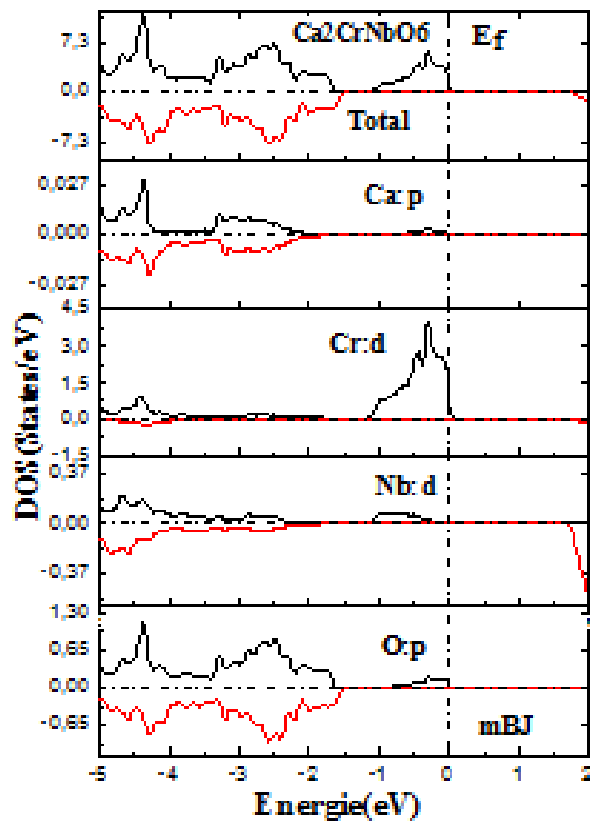
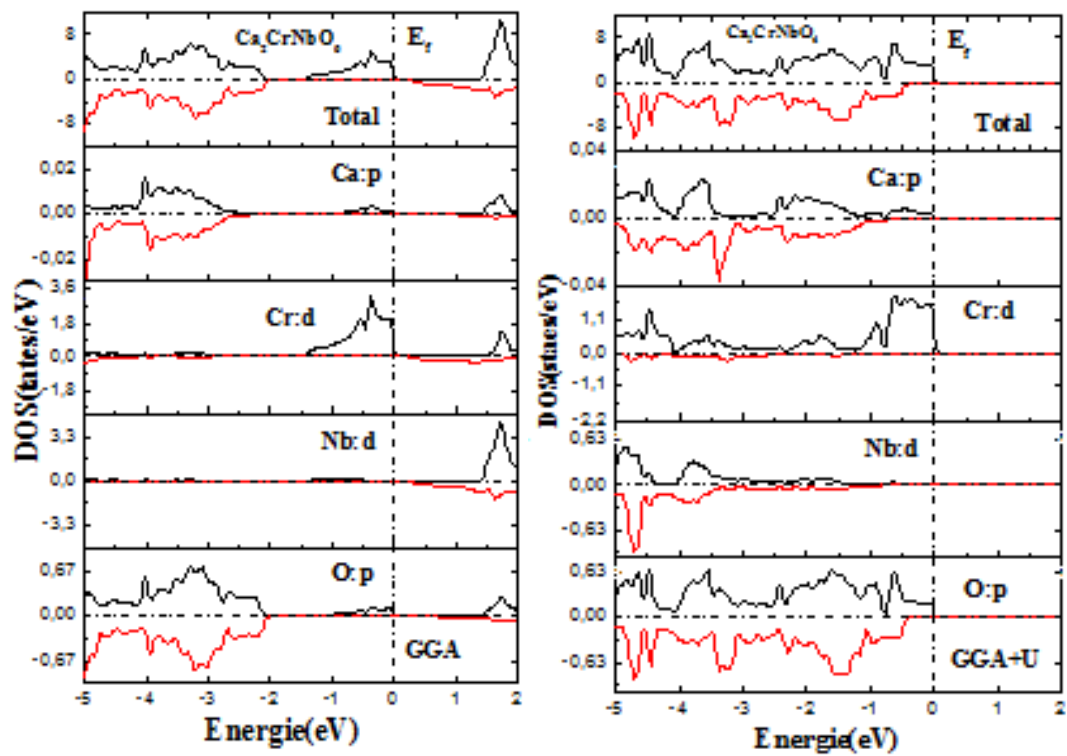


Figure III.22 : Densité d'état totale et partiel de composé $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ avec GGA, GGA+U et mBJ.

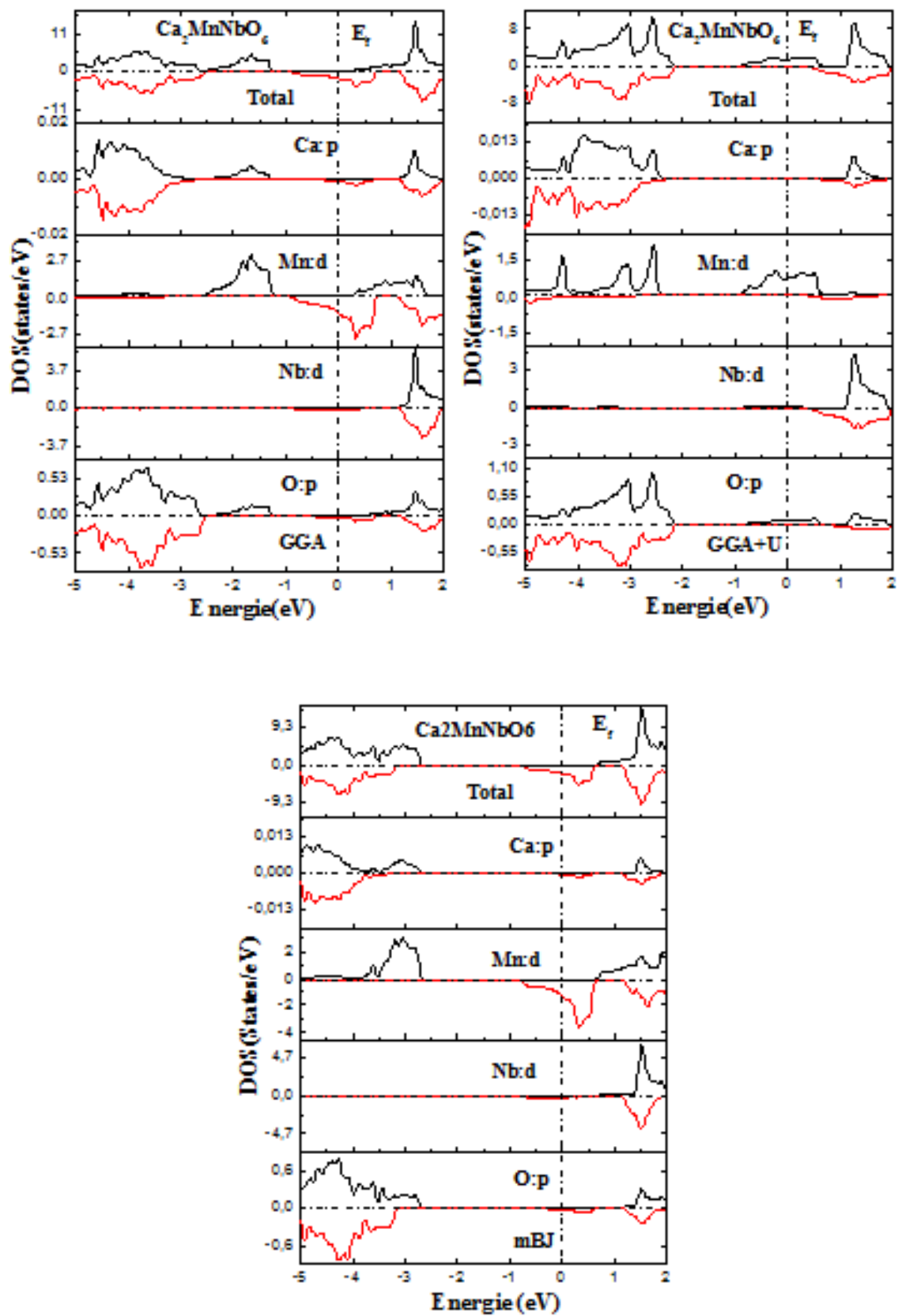


Figure III.23 : Densité d'état totale et partiel de composé $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$ avec GGA, GGA+U et mBJ.

III.10 Les Propriétés magnétiques:

Les propriétés magnétiques des solides proviennent des courants électriques existant à l'échelle microscopique. Il existe alors deux mouvements : orbital est le mouvement des électrons autour de noyau, et le mouvement de spin est le mouvement de l'électron autour de lui-même.

Le moment magnétique est un facteur très important pour l'étude des propriétés magnétiques d'un matériau, car il indique le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qu'ils le constituent, pour cela il est important d'étudier le comportement des moments magnétiques des composés Ca_2XNbO_6 (X= Co, Cr, Mn).

Dans les doubles pérovskites étudiées, la nature magnétique des atomes qui compose ces matériaux est varié ; le Nobelium, Manganèse sont des métaux paramagnétiques (Para) et le Fer, Cobalt sont des métaux ferromagnétiques (FM) tandis que le Chrome est un métal antiferromagnétique (AFM).

Nous avons calculé le moment magnétique total, partiel et interstitiel calculés avec spin polarisé dans les sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels avec les approximations GGA, GGA+U et mBJ dans la phase la plus stable pour chaque matériau. Ces valeurs sont illustrées ci-dessous dans le tableau **III.8**.

Tableau III.8: Moments Magnétiques Totaux, Partiels et Interstitiels de Ca_2XNbO_6 (X = Co, Cr, Mn).

Composé	Méthode	Moment magnétiques (μ_B)					
		μ_{Ca}	μ_X	μ_{Nb}	μ_O	μ_{int}	μ_{tot}
Ca₂CoNbO₆	GGA+U	-0.001	3.18	-0.008	0.12	0.05	4.00
	mBJ	0.001	-0.010	0.00	-0.0006	0.001	0.013
Ca₂CrNbO₆	GGA	0.01	2.30	0.09	0.015	0.48	3.00
	GGA+U	0.005	2.53	0.02	0.008	0.38	3.00
	mBJ	0.08	2.47	0.55	0.05	0.32	3.00
Ca₂MnNbO₆	GGA	0.03	1.87	-0.12	0.025	0.09	2.00
	GGA+U	0.04	3.72	0.082	-0.16	0.27	4.00
	mBJ	-0.05	1.96	-0.17	0.045	-0.05	2.00

A partir du tableau **III.8**, on remarque que le moment magnétique total de chaque composé est dû principalement au moment magnétique du métal de transition *Co*, *Cr*, *Mn*, avec une très faible contribution des moments magnétiques de Calcium (*Ca*), l'oxygène (*O*), et de la région interstitielle.

En outre le moment magnétique total trop faible signifie que le matériau est non magnétique, et il devient magnétique étant donné que le μ_{Tot} est supérieur à 2. Ceci peut être expliqué que lorsque le réseau élargie, le taux l'hybridation diminue entre les atomes voisins et par conséquent leur type de caractère atomique croit, ce qui va augmenter les moments magnétiques. L'approximation GGA+U a provoqué un changement significatif des propriétés magnétiques de nos trois matériaux par rapport à l'approximation GGA, par contre les moments magnétiques totaux de $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ et $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ obtenus par mBJ conservent leurs valeurs entières, ce qui signifie que mBJ n'a apporté aucun changement à ces propriétés magnétiques.

Les valeurs des moments magnétiques totaux sont entières, ce qui confirme le comportement semi-métallique. Nos composés sont de bons candidats pour les applications en spintronique. Selon notre recherche, il n'y a aucune étude théorique ou empirique indiquant le moment magnétique ou la phase magnétique de ces trois composés. Par conséquent, nos résultats magnétiques sont des prédictions et peuvent être utilisés pour d'autres études théoriques ou expérimentales ultérieurement.

III.11 Propriétés optiques :

Selon les propriétés électronique et à l'aide de la structure de bande, nous avons trouvé que le composé $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ a une bande interdite directe de semi-conducteur. Ce composé est donc un bon candidat pour l'application dans l'optoélectronique.

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans la compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Dans cette partie l'étude des propriétés optiques du composé $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ de comportement demi métallique (gap directe) ferrimagnétique a été effectuée en utilisant seulement la TB-mBJ.

Les propriétés optiques sont dues à l'interaction d'un solide avec une onde électromagnétique de fréquence variable, qui induit à des effets de polarisation et aux déplacements des électrons. Puisque notre matériau est semi-métal, nous avons pris en considération la contribution de la transition électronique intra-bande dans cette étude qu'elle a été effectuée en utilisant la TB-mBJ, en raison de sa précision appréciable pour la détermination d'énergie de gap. Cette étude exige une large grille de k-points, de ce fait nous avons choisi un nombre de points- k égale à 3000 points, et nous avons calculé ces propriétés dans une gamme d'énergie [0-40 eV]. Les paramètres optiques importants étudiés sont: la fonction diélectrique complexe epsilon (ϵ), la Réflectivité (R) et l'indice de réfraction (n). Les résultats obtenus sont présentés respectivement dans les **Figures III.24-III.25-III.26** et puisque nous n'avons pas d'étude expérimentale ou théorique, alors nos résultats seront des prédictions pour ce matériau et le gap obtenu par l'approximation TB-mBJ-GGA sera pris pour cette correction.

III.11.1 La fonction diélectrique :

La fonction diélectrique est caractérisée par la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ est illustrée dans la figure III.24.

L'analyse du spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique dépend directement de la précision des propriétés électroniques (structures de bandes et valeur du gap).

A partir de la figure III.24 nous avons déterminé la valeur statique de la fonction diélectrique réelle où nous avons trouvé 2.8 eV ce qui est en bon accord avec la valeur du gap de Ca₂CrNbO₆ ($E_g=3$ eV).

Le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ augment jusqu'à la valeur maximale 4.28 à correspond à l'énergie 5 eV. Après cela, il décroît progressivement jusqu'à la valeur de zéro puis devient négatif dans d'autres intervalles d'énergies, ceci montre que dans ces régions d'énergie, les ondes électromagnétiques incidentes sont principalement dispersées par ce composé (Voir Figure III.24) [34]. Par conséquent, notre matériau présente un comportement métallique et peut être utilisé à des fins de protection contre les radiations dans cette gamme d'énergie.

$\epsilon_2(\omega)$ Représente la partie imaginaire, il traduit l'absorption du matériau pendant l'interaction avec l'onde électromagnétique, c'est à dire l'étendue de l'interaction de matériau avec les ondes électromagnétiques à différente fréquence. Autrement dit, la réactivité de notre oxyde double pérovskite avec la lumière à différent longueurs d'ondes. Donc, les spectres optiques principaux dus à la transition des bandes de valence maximales aux bandes de conduction minimales nécessitent la connaissance de la fonction diélectrique imaginaire $\epsilon_2(\omega)$.

Nous avons étudié la transition électronique de l'état occupé O (2p) qui représente la bande de valence aux états non occupés représentés par Ca (p), Cr (3d) et Nb (4d).

Avant le seuil, ce matériau est transparent et au-delà, une croissance rapide de $\epsilon_2(\omega)$ avec une succession de pics est apparue qui sont dues aux transitions inter-bandes entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction. Le premier point critique de $\epsilon_2(\omega)$ se trouve à 4.17 eV pour les bandes d'énergie interdite de spin bas correspondant à Ca₂CrNbO₆.

Ce point critique est l'énergie qui donne le seuil des transitions optiques direct ($\Gamma_V - \Gamma_C$) pour notre composé. La transition électronique atteint sa valeur maximale à 6.21 eV (Voir Figure III.24).

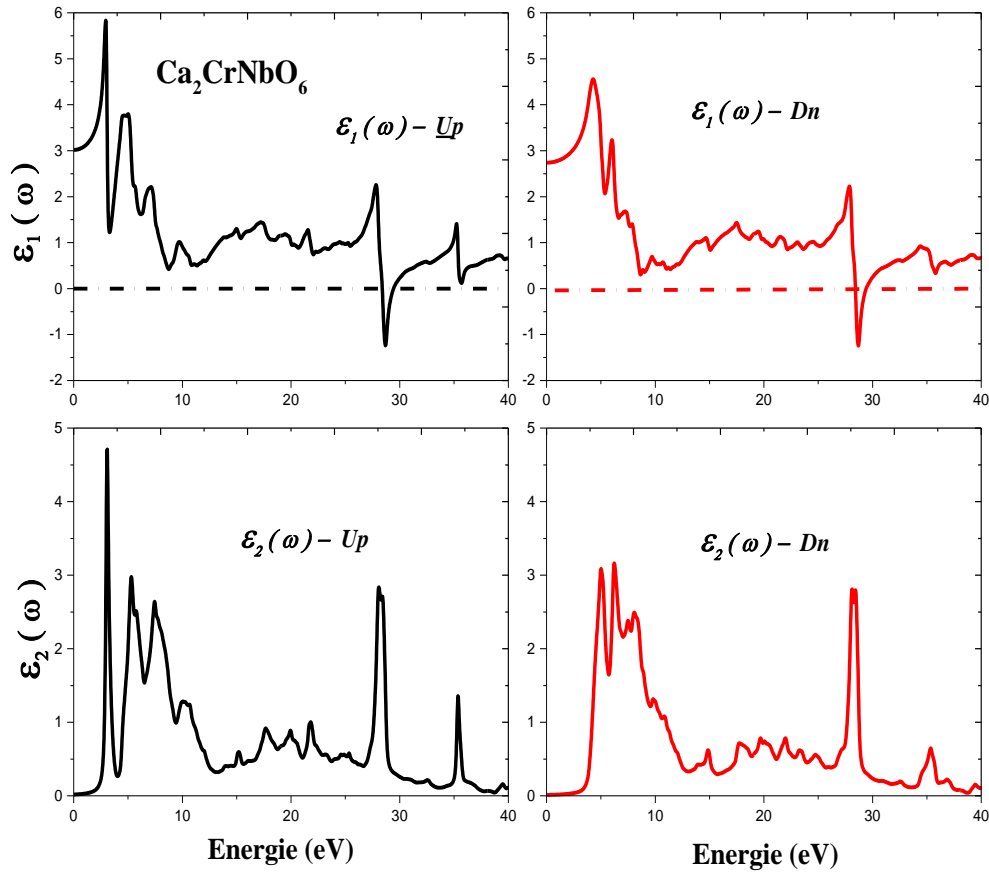


Figure III.24: Fonction diélectrique de $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$: $\epsilon_1(\omega)$ la partie réelle et $\epsilon_2(\omega)$ la partie imaginaire.

III.11.2 La réflectivité :

Les spectres d'évolution de la réflectivité en fonction de l'énergie du composé $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$, sont présentés dans la Figure III.25. Nous observons qu'il y a une réflectivité dans la gamme d'énergie $[2 \text{ eV}-10 \text{ eV}]$ et $[27 \text{ eV}-33 \text{ eV}]$, correspondant les longueurs d'ondes suivantes $[620 \text{ nm}$ à $155 \text{ nm}]$ et $[45.92 \text{ nm}$ à $37.57 \text{ nm}]$. La valeur de réflectivité maximale est enregistrée à 28 eV correspondant à 51% , le premier intervalle inclue la gamme d'onde visible et le deuxième intervalle, représente l'ultraviolet et donc notre composé peut servir de boucliers pour le rayonnement visible et ultraviolet.

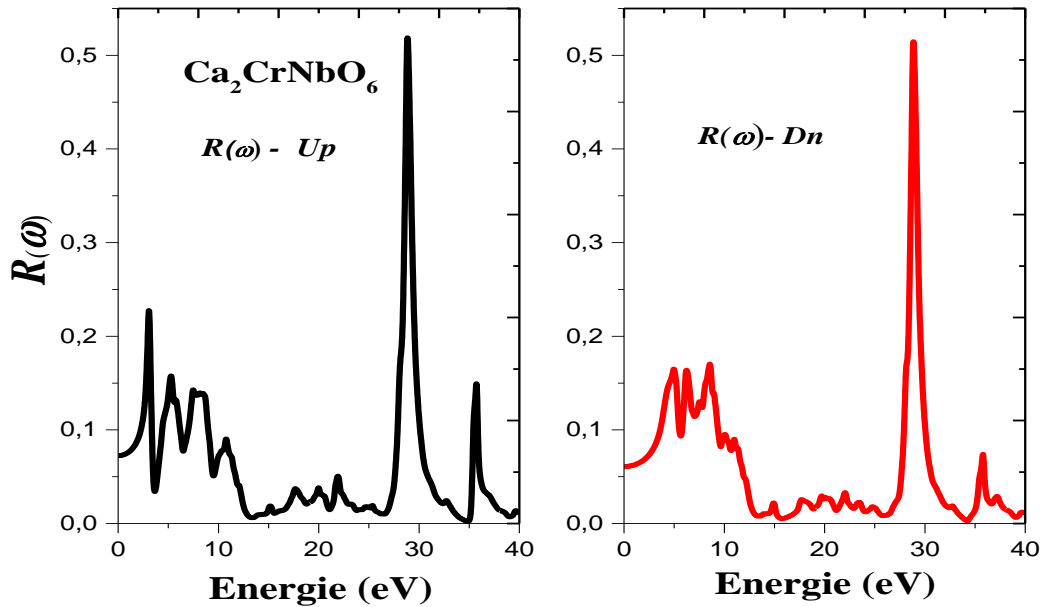


Figure III.25 : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon (eV) du composé Ca₂CrNbO₆.

III.11.3 L'indice de réfraction :

D'après la relation de Mark Fox $n(\omega) = \sqrt{\epsilon_r}$, le spectre d'indice de réfraction $n(\omega)$ est similaire à celui de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$. Le spectre de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du composé Ca₂CrNbO₆ est présenté dans la figure (III.26) dans une gamme d'énergie [0 – 40 eV]. Nous remarquons que les lignes optiques dans le spin haut le maximum se trouve à 2.45 et dans le spin bas le maximum se trouve à 2.2. L'indice de réfraction atteint une valeur maximale à environ 4.34 eV. Puis il diminue jusqu'à une valeur inférieure à 1 ce qui veut dire que la vitesse du groupe des radiations incidentes est supérieure à celle de la lumière. La valeur $n(\omega)$ pour des faibles fréquences peut être estimée comme étant la racine carrée de la fonction diélectrique à un niveau d'énergie nul donc on peut déduire que:

$$n = \sqrt{\epsilon(0)}, \quad n(0) = \sqrt{2.8} = 1.67 \text{ pour le spin bas.}$$

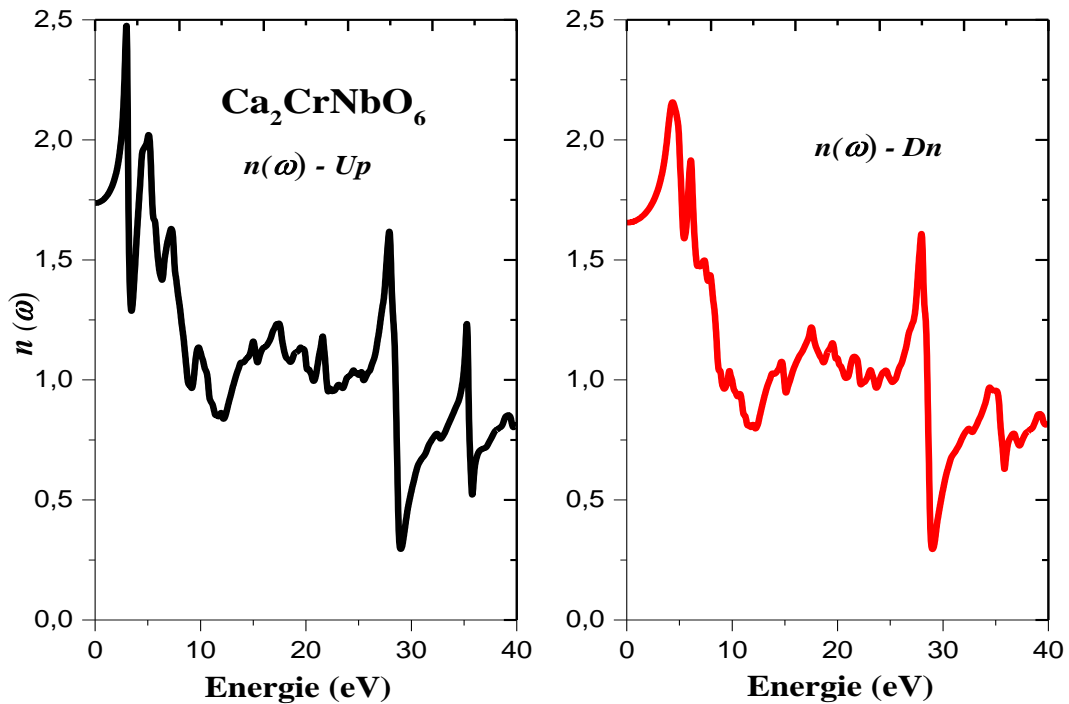


Figure III.26 Variation d'indice de réfraction du composé $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$.

III.12 Propriétés thermodynamique :

Les propriétés thermodynamiques ont une grande importance dans l'étude des caractéristiques d'un solide. Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés thermodynamiques du matériau $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ pour connaître le comportement spécifique de notre matériau étudié lorsqu'il est soumis à un environnement à haute pression et à haute température.

Les calculs sont effectués par une approche ab-initio. Ce programme a été élaboré par Blanco et ces collègues [39,40]. La méthode de calcul utilisé dans GIBBS est bien décrite dans la référence [45].

III.12.1 Modèle quasi-harmonique :

Les propriétés thermodynamiques se basent sur la connaissance de l'équation d'état (*EOS*) et le potentiel chimique (μ). Où l'équation d'état (*EOS*) d'une phase cristalline décrit le comportement de la structure en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression et la température. Un modèle de Debye quasi-harmonique élaboré par Blanco et all [46], a été employé pour calculer les propriétés thermodynamiques du composé $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$, dans une gamme de température allant de 0 à 1200 K et sous l'effet de pression

dans l'intervalle [0 - 30 GPa]. Ce modèle définit l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume moléculaire (V). Le programme GIBBS [46] utilise le modèle quasi-harmonique de Debye pour générer la température de Debye $\Theta(V)$, obtenue par la fonction de Gibbs non-équilibre $G^*(V; P, T)$, et minimisé G^* pour dériver l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$ et le potentiel chimique $G(P, T)$ de la phase correspondante. D'autres propriétés macroscopiques sont également dérivées à partir des relations thermodynamiques en fonction de la T et la P . Lorsqu'un système est amené à une température T , et subit à une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre de la phase cristalline correspond alors à la minimisation de l'énergie de Gibbs hors-équilibre $G^*(V; P, T)$ [47,48] donnée comme suite :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta_D(V), T) \quad (\text{III.15})$$

Où:

$E(V)$: présente l'énergie totale du solide, dans ce travail cette énergie est obtenue par GGA pour le composé $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$,

PV correspond à la constante hydrostatique

Le terme A_{vib} définit l'énergie vibrationnelle libre de Helmotz [49] qui contient la contribution vibrationnelle, qui peut être écrite selon le modèle de Debye de la densité d'état de phonon.

En effet, les vibrations du réseau assurent le transfert de la chaleur dans le solide et sous l'effet du changement de la température, les atomes recueillent une énergie thermique qui conduit à une vibration mécanique se propageant dans le matériau. La vibration de chaque atome est transmise aux atomes voisins et produit une onde élastique quantifiable (le phonon), appelées les ondes acoustiques. Ce qui fait que le solide reçoit ou perd de la chaleur en gagnant ou perdant des phonons.

Ce modèle de debye traite de manière harmonique les vibrations du réseau et offre la possibilité d'introduire de manière simple et efficace la contribution des phonons dans la description de l'énergie de Gibbs.

La température de Debye θ_D pour le solide isotrope est exprimée par [50]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(v) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III.16})$$

Où:

n est le nombre d'atome par unité de formule, K_B est la constante de Boltzmann, M est la masse moléculaire par unité de cellule,

Le terme B_s est le module de masse adiabatique, indique la compressibilité du cristal, et estimé par la compressibilité statique, il est défini comme :

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III. 17})$$

Où

$E(V)$ est l'énergie totale du solide à $T= 0K$.

Cependant, la fonction de Gibbs non équilibrée $G^*(V,P,T)$ en fonction de V , P et T peut être minimisée par rapport au volume V comme [51] :

$$\left[\frac{\partial G(V; P; T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{III.18})$$

La résolution de l'équation (III.18), donne l'équation d'état thermique (*EOS*), le volume $V(P,T)$ et la capacité calorifique C_V à T constant. La capacité calorifique à V constant est donnée par [52]:

$$C_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{III.19})$$

III.12.2 Volume de la cellule unitaire sous l'effet de pression et température :

La figure (III.27) présente la variation du volume en fonction de la température, à différentes pressions. Le volume augmente légèrement avec l'augmentation de la température dans un intervalle de température entre 0 et 1200 K, et il diminue de manière plus significative lorsque la pression augmente de 0 et 30 GPa. L'influence de la température sur le volume de la maille élémentaire est quasi-linéaire de 0 à 200K. A haute température de pression est nulle (800K, 0 GPa) la valeur du volume égale à 850 borh³. Cela signifie que la pression a un effet plus important que la température, ce qui pourrait entraîner un changement de phase structurel.

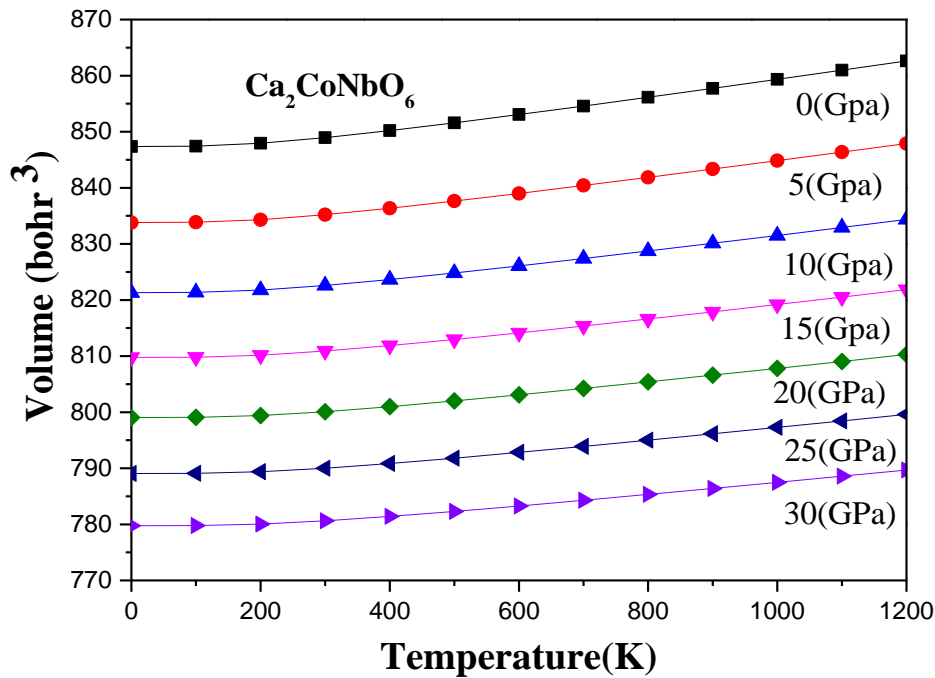


Figure III.27: Variation du volume en fonction de la température à différentes pressions du composé $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$.

III.12.3 Module de compressibilité (B_s) :

La figure (III.28) montre la relation entre le module de compressibilité et la variation de température à différentes pressions. Le module de compressibilité est une quantité thermodynamique qui peut être spécifié en trouvant la variation de la température sous différentes pressions. D'après les résultats obtenus montrés sur la Figure (III.28) le module de compressibilité est quasi linéaire entre 0 et 200K. Au-dessus de cette température, on remarque une légère diminution du B_s lorsque la température croit et la pression décroît. En outre, la décroissance du module de compressibilité avec l'augmentation de la température s'explique par l'augmentation du volume de la maille élémentaire de ce composé.

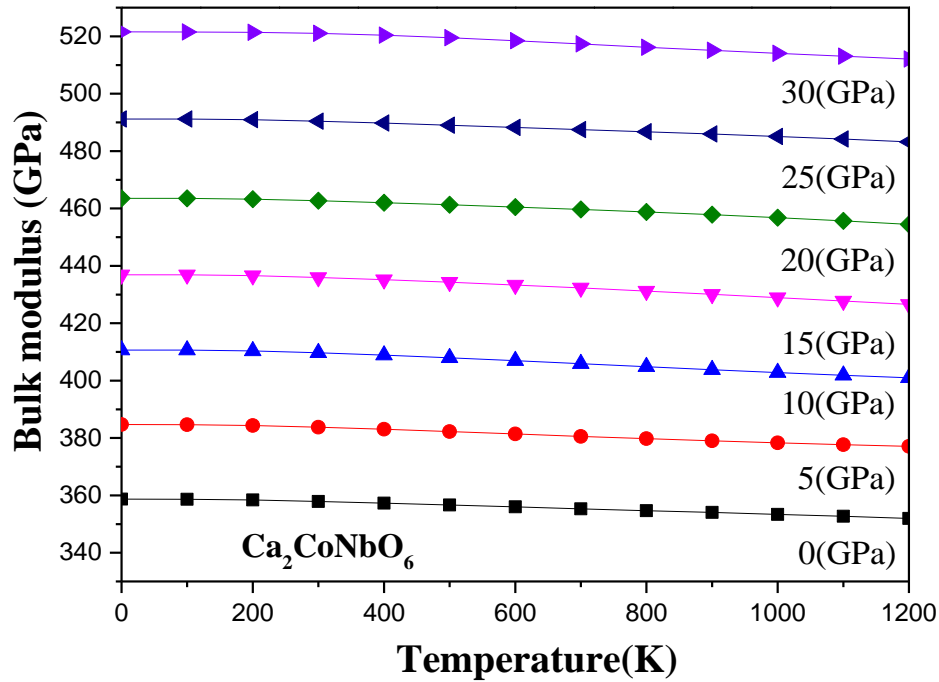


Figure III.28 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température pour différentes pressions du composé $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$

III.12.4 Température de Debye θ_D :

La température de Debye est liée à de nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la chaleur spécifique, les constantes élastiques et la température de fusion. La figure (III.29) présente la variation de la température de Debye calculée en fonction de la température. Il est clair que la température de Debye est presque constante de 0 à 200 K mais elle décroît d'une manière significative au-dessus de 200 K. La température de Debye θ_D diminue linéairement avec l'augmentation de la température à une pression donnée. Mais, lorsque la pression augmente de 0 à 30 GPa, la température de Debye augmente à une température donnée. De plus, nous pouvons voir que l'effet de la pression est plus grand que celui de la température, puisque nous avons une variation de 30 bohr³.

À pression nulle (0 GPa) et $T=300$ K, la valeur de température de Debye obtenue est 795 K, ce qui indique que le composé $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ est moins rigide et moins résistant à la température.

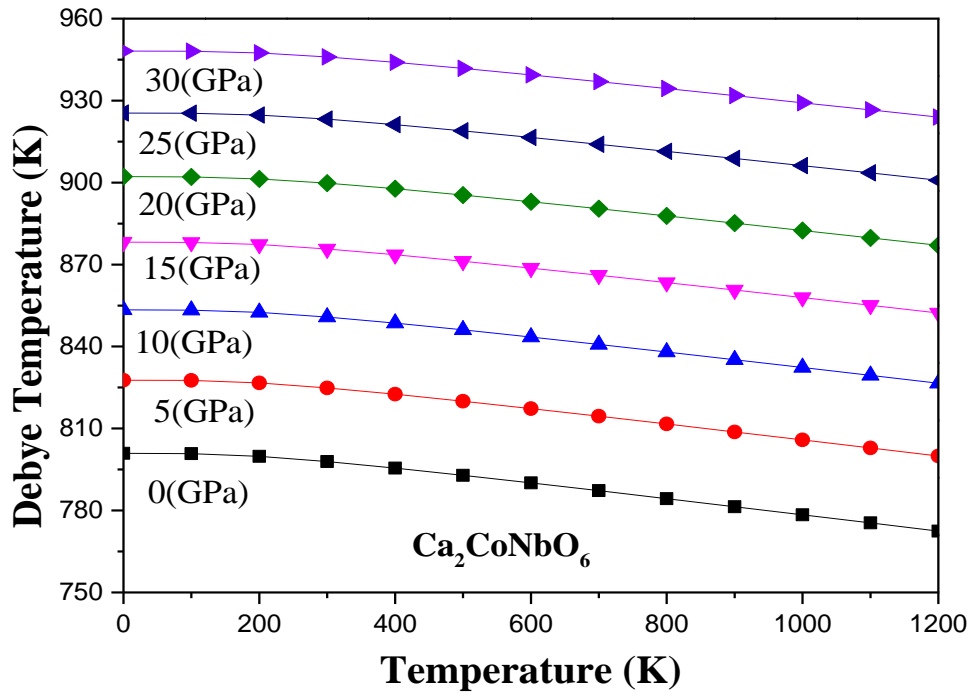


Figure III.29: Variation de la température de Debye en fonction de la température de double pérovskite $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$.

L'analyse de la capacité thermique à volume constant du solide conduit à l'étude de deux cas limités qui sont correctement prédits par la constante élastique standard.

Pour le premier cas, à basse température, la capacité thermique à volume constant suit le modèle de Debye.

Dans le second cas, à haute température, la capacité calorifique à volume constant se rapproche de la limite Dulong Petit.

III.12.4 La Capacité Calorifique à volume constante (C_V) :

La figure (III.30) montre la variation de la capacité thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$. A partir de cette courbe, on peut distinguer trois régions différentes: Dans la première région à basse température ($T < 400 \text{ K}$) la capacité thermique augmente très rapidement avec la température, suivant la loi de Debye $C_V(T) = \propto T^3$, dans la deuxième région (lorsque $400 \leq T \leq 1000 \text{ K}$), la capacité calorifique augmente lentement avec la température; la dépendance de la température est essentiellement due aux vibrations atomiques [53]. Dans la troisième et la dernière région (lorsque $T > 1000 \text{ K}$), le taux

d'augmentation devient presque nul et tend à se rapprocher de la limite de Dulong-Petit, commune à tous les solides [54]. La valeur limitée de Dulong-Petit pour notre composé est d'environ 244 J / mol K.

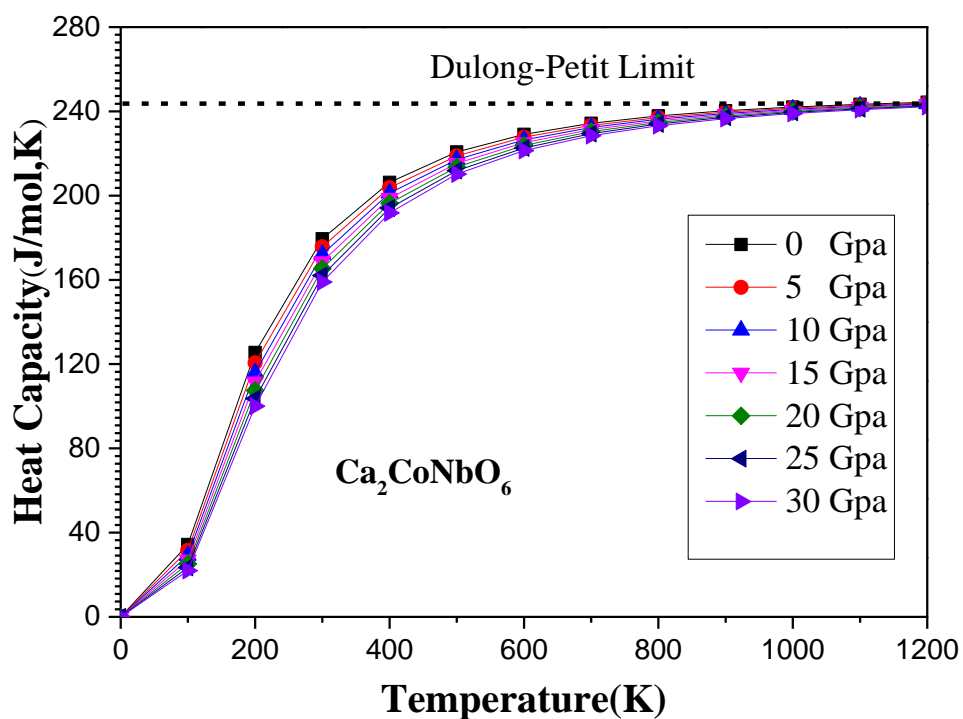


Figure III.30 : Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température à différentes pressions du composé $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$.

III.13 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude théorique sur deux séries de matériaux : Des Pérovskites simples LaBO_3 (B= Co, Fe, Mn) et des doubles Pérovskites Ca_2XNbO_6 (X= Co, Cr, Mn), en appliquant les approches théoriques précédemment exposées.

➤ Le calcul des propriétés structurales a montré que nos trois matériaux LaBO_3 (B=Co, Fe, Mn) peuvent être cristallisés dans plusieurs structures déformées, mais elles sont stables dans la phase cubique et peuvent synthétisés expérimentalement.

Les propriétés magnétiques de ces pérovskites montre que le magnétisme prend son origine des métaux de transitions Co, Fe et Mn.

Les propriétés électroniques de nos trois matériaux présentent le comportement demi métallique. Les approximations GGA+U, mBJ et TB-mBJ+U ont bien amélioré la valeur de la bande interdite comparée à la GGA-PBE, nous avons obtenu des valeurs très proches des valeurs expérimentales [24].

Nos courbes des propriétés optiques de la pérovskite LaCoO_3 montrent une bonne réflectivité dans le visible et l'ultra-violet, et indique que ce composé est un bon candidat pour la photovoltaïque. Nous n'avons pas trouvé de spectre calculé de $\epsilon_2(\omega)$, de $\epsilon_1(\omega)$, de $R(\omega)$, ou de $n(\omega)$ lors de notre recherche bibliographique sur les propriétés optiques de LaCoO_3 cubique. Ainsi, nos calculs sont des prédictions utiles.

➤ L'étude des propriétés structurales des doubles pérovskites $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$, $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ et $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$, montrent que ces matériaux stabilisent dans la phase ferrimagnétique, et peuvent être synthétisés expérimentalement. De plus nos composés ont le caractère semi-métallique, avec une valeur entière de moment magnétique total de l'ordre de $3\mu_B$, les propriétés optiques de $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ montrent que la partie imaginaire présente un pic important dans le visible et il a une bonne réflectivité dans le visible.

L'étude des propriétés thermodynamiques du composé $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ a permis de montrer que l'effet de la pression était beaucoup plus grand que celui de la température.

La température de Debye nous informe que ce matériau est très rigide et indéformable. La capacité calorifique, indique que ce composé est un bon matériau pour le stockage de la chaleur.

Références bibliographiques :

- [1] De Groot, R.A., Mueller, F.M., Van Engen, P.G., Buschow, K.H.J.: Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983)
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz and Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001 ISBN 3-9501031-1-2.
- [3] J. P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. Lett. 51, 1884 (1983).
- [4] L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. 51, 1888 (1983)
- [5] N. Guang-Xin , W. Yuan-Xu , Chin. Phys. B 18 (2009) 1194 .[30] [7] O.I. Prokopalov , I.P. Raevskii , M.A. Malitskaya , Y.M. Popov , A.A. Bokov , V.G. Smotrakov , Ferroelectrics 45 (1982) 89 .
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties: Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [7] P. Hohenberg , W. Kohn , Phys Rev B 136 (1964) 864 .
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997).
- [9] Abbad, A., Benstaali, W., Bentounes, H.A., Bentata, S., Benmalem, Y.: Solid State Commun. **228**, 38 (2016)
- [10] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [12] L. Bi, A.R. Taussig, H. Kim and L. Wang ; G.F. Dionne, D. Bono, K. Persson, Phys. Rev. B 78, 104106 (2008).
- [13] Hua Wu, Phys. Rev. B 64 (2001) 125126
- [14] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," Physical Review B, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [15] PHYSIQUE OF THE STATE Vol. 47 No. 11 2005
- [16] Lebid, Mahmoud. Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO₃. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.
- [17] Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, and R. L. Greene, Structure and magnetic order lanthanum manganite, Phys. Rev. B 55, 14987 (1997).
- [18] <https://materialsproject.org/materials/mp>.
- [19] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [20] A.B Shah, Q.M. Ramasse, S.J. May, Jerald Kavich, J.G. Wen, X. Zhai, J.N. Eckstein, J. Freeland, A. Bhattacharya, and J.M. Zuo physical review B 82. 115112 (2010)

- [21] Substitution anioniques et cationiques de films minces d'ortho ferrite de lanthane LaFeO₃ élaborés par pulvérisation cathodique magnétron
- [22] Bande structure and the magnetic and elastic properties of SrFeO₃ and LaFeO₃ perovskites.
- [23] Mohamed Baazaoui. Elaboration et étude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnéto-caloriques d'oxydes mixtes type Pérovskites. Matériaux. Université de Grenoble, 2012. Français.
- [24] M.S. Suleiman D.P. Joubert, *physica status solidi (b)* 252 (2015) 2840-2852.
- [25] K.O. Obodo, C. N.M. Ouma, J.T. Obodo, M. Braun, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (2017) 19050-19057.
- [26] W.C. Koehler and E. O. Wollan, *J. Phys. Chem. Solids* 2 (2), 100 (1957).
- [27] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Courier Corporation, New York, 1972 .
- [28] B. Mayer , H. Anton , E. Bott , M. Methfessel , J. Sticht , P.C. Schmidt , *Intermetallics* 11 (2003) 23 .
- [29] O'handley. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. Wiley : New York, 2000
- [30] Spaldin N. *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications*. Cambridge University Press, 2003
- [31] D. D. Sharma, N. Shanthi, S .R. Barman, N. Hamada. H. Sawada, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* 75 (6).
- [32] *Physics of the Solid State*, Vol. 47, No. 11, 2005, pp. 2028-2088. Translated from *Fizika Tverdogo Tela*, Vol. 47, No. 11, 2005, pp. 1998-2003.
- [33] Y.S. Kim , M. Marsman , G. Kresse , F. Tran , P. Blaha , *Phys. Rev. B* 82 (2010) 205212
- [34]. D. R. Penn, "Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors," *Physical Review*, vol. 128, p. 2093, 1962.
- [35] C. Okoye, "Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of KNbO₃ in the paraelectric cubic phase," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, p. 5945, 2003.
- [36] M. Fox, "Optical properties of solids," ed: AAPT, 2002.
- [37] J. Sun, H.-T. Wang, J. He, and Y. Tian, "Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO," *Physical Review B*, vol. 71, p. 125132, 2005.
- [38] N. Chouit, thèse doctorat. Annaba University, 2014
- [39] Blanco, M.A., Francisco, E., Luãna, V.: *GIBBS: Comput. Phys. Commun.* 158, 57 (2004)

- [40] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 368 (1996) 245.
- [41] J. Cheng and Z.Q. Yang, *Phys. Status. Solidi. B* 243 (6) 1151(2006).
- [42] Dudarev, S.L., Botton, G.A., Savrasov, S.Y., Humphreys, C.J., Sutton, A.P.: *Phys. Rev. B* 57, 1505–1509 (1998)
- [43] Otero-de-la-Roza, A., Abbasi-Pérez, D., Luaña V.: *Comput. Phys. Commun.* 182, 2232 (2011)
- [44] L. Bi, A.R. Taussig, H.Kim and L. Wang ; G.F. Dionne, D. Bono, K. Persson, *Phys. Rev. B* 78, 104106 (2008).
- [45] Blanco, M. A., Pendás, A. M., Francisco, E., Recio, J. M. and Franco, R. Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 368, 245-255(1996).
- [46] Blanco, M. A., Francisco, E., and Luaña, V. *Comput. Phys. Commun.*, 158, (2004)57.
- [47] Ameri, M., Slamani, A., Abidri, B., Ameri, I., Al-Douri, Y., Bouhaf, B., Varshney, D., Adjadj, A., Louahala, N.: *Mater. Sci. Semicond. Process.* **27**, 368 (2014)
- [48] Amari, S., Mebsout, R., Mécabih, S., Abbar, B., Bouhaf, B.: *Intermetallics* **44**, 26 (2014)
- [49] W. Benosmane·W. Benstaali·A. Abbad·Y. Benmalem·H. A. Bentounes *J Supercond Nov Magn* (2018).
- [50] Flórez, M., Recio, J.M., Francisco, E., Blanco, M.A., Pendás, A.M.: *Phys. Rev. B* **66**, 144112 (2002)
- [51] Sahli, B., Bouafia, H., Abidri, B., Abdellaoui, A., Haidi, S., Akriche, A., Benkhattou, N., Rached, D.: *J. Alloys Compd.* 635, 163 (2015)
- [52] Bezzerrouk, M.A., Hassan, M., Baghdad, R., Reguieg, S., Bousmaha, M., Kharroubi, B., Bouhaf, B.: *Superlattice. Microst.* 84, 80 (2015).
- [53] Debye, P.: *Ann. Phys.* 39, 789 (1912).
- [54] Benkabou, A., Bouafia, H., Sahli, B., Abidri, B., Ameri, M., Haidi, S., Rached, D., Bouhaf, B., Benkhattou, N., Al-Douri, Y.: *Chin. J. Phys.* 54, 33 (2016)

Conclusion Générale

Conclusion Générale :

Notre étude nous a permis de définir et recenser la structure de chaque matériau d'une part, et d'autre part de prédire, valider et contrôler les mesures expérimentales existantes. Il était donc nécessaire de mettre en œuvre des outils théoriques de calcul de la structure électronique et d'autres propriétés. C'est ce que nous avons fait en utilisant des méthodes ab-initio.

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées et du potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), aussi l'approximation du gradient généralisé (GGA), la correction d'Hubbard et l'approche de Tran et Blaha (mBJ) ont été décrites dans le chapitre I, suivi par une discussion sur le code utilisé dans le calcul des différentes propriétés telles que les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, optiques et thermodynamiques sur deux séries de matériaux: Des Pérovskites simple LaBO_3 ($B=\text{Co, Mn, Fe}$), et des doubles pérovskites Ca_2XNbO_6 ($X=\text{Co, Cr, Mn}$).

Dans le chapitre II, nous avons exposé des généralités sur les matériaux utilisés et leurs domaines d'applications.

Dans le chapitre III, nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales de nos trois composés LaCoO_3 , LaFeO_3 et LaMnO_3 dans les trois phases (cubique, orthorhombique et tétragonale). On a pu ainsi déterminer le paramètre du réseau d'équilibre (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) avec spin polarisé, nous notons aussi que nos composés sont stables dans la phase cubique. Le calcul de l'énergie de cohésion montre que nos composés susceptibles d'être synthétisés expérimentalement

Nous avons constaté que les trois pérovskites sont ferromagnétiques et demi-métalliques. En conclusion, ces trois matériaux peuvent présenter des propriétés ferromagnétiques, avec un moment magnétique total entier d'environ $4 \mu_B$ est due principalement au moment magnétique du métal de transition B (Co, Fe et Mn). L'étude de la structure de bande a été faite pour chaque matériau et la densité d'état totales (TDOS) et partielle (PDOS)) ont été calculé en utilisant les approximations GGA, GGA+U, mBJ et mBJ+U. Nos résultats indiquent que les trois matériaux ont un comportement demi métallique. Ces matériaux sont de très bons candidats pour l'application dans la spintronique. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Pour les propriétés optiques du composé LaCoO_3 , telles que la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité ont été calculé avec l'approximation mBJ+U.

Nos résultats montrent que LaCoO_3 a une réflectivité dans le visible et l'ultraviolet, et c'est un bon candidat pour la photovoltaïque.

La seconde étape de nos travaux de recherche reprend l'étude des mêmes propriétés, en rajoutant cette fois-ci les propriétés thermodynamique des doubles pérovskites Ca_2XNbO_6 ($\text{X}=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}$).

Les propriétés structurales de ces matériaux, traitent la stabilité magnétique des trois composés. Où nous avons pris en considération les trois phases ; ferromagnétiques (FM), ferrimagnétique (FIM) et antiferromagnétique (AFM) pour chaque structure. Moyennant le calcul de l'énergie totale, on a trouvé que nos composés sont stables dans la phase ferrimagnétique. Le calcul de l'énergie de cohésion montre que nos composés susceptibles d'être synthétisés expérimentalement

Les propriétés magnétiques de ces matériaux, montrent que le moment magnétique total est dû principalement au moment magnétique du métal de transition X.

Les propriétés électroniques comprennent la structure de bande et la densité d'état totale et partielle ont montré le caractère demi métallique de nos composés, avec différents gaps ($\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$, $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$ gap indirect, et $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ un gap direct), où le gap s'élargie avec les approximations GGA+U et mBJ, ce qui conclut que la GGA surestime le gap.

Les propriétés optiques du composé $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ comportent la fonction diélectrique, la réflectivité et l'indice de réfraction. Les résultats de ces paramètres optiques montrent que ce composé est bon pour les applications technologiques, il peut être utilisé comme des dispositifs photovoltaïques.

Nous avons finalisé ce travail par l'étude de prédiction sur l'influence de la température et la pression sur le $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$, à l'aide du modèle de Debye quasi-harmonique. Cette étude a permis de montrer que l'effet de la pression était beaucoup plus grand que celui de la température. Elle peut même modifier le comportement électronique du composé. La température de Debye a signalé que ce matériau est très rigide et indéformable. La capacité calorifique, indique que ce composé est un bon matériau pour le stockage de la chaleur.

Pour les perspectives de travail, on envisage étudier la photoluminescence et la thermoluminescence du matériau $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$.

Productions Scientifiques

PUBLICATION INTERNATIONALE

- **Investigation of the Thermodynamic and Electronic Properties of Double Perovskite Ca₂CoNbO₆**

W. **Benosmane** · W. Benstaali · A. Abbad · Y. Benmalem · H. A. Bentounes

Journal of Superconductivity and Novel Magnetism

<https://doi.org/10.1007/s10948-018-4851-0>

- **Elastic, magnetic and electronic properties of ferrimagnetic double perovskite Sr₂MnWO₆ using GGA + U and mBJ-GGA**

B. Djelti · S. Bentata · W. Benstaali · A. Abbad · W. **Benosmane** · Y. Benmalem · S. Cherid

Applied Physics A (2018) 124:622

<https://doi.org/10.1007/s00339-018-2051-1>



Investigation of the Thermodynamic and Electronic Properties of Double Perovskite $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$

W. Benosmane¹ · W. Benstaali¹ · A. Abbad¹ · Y. Benmalem¹ · H. A. Bentounes²

Received: 17 May 2018 / Accepted: 16 August 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

In the present work, a self-consistent ab initio calculation using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the framework of the spin-polarized density functional theory (DFT) was used to study the structural, electronic, and thermodynamic properties of $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ double perovskite compound. The generalized gradient approximation (GGA) described by Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) and GGA + U were used. The results obtained for the electronic properties show a ferrimagnetic and half-metallic behavior of the compound. The novelty of our work is the study of the thermodynamic properties of $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ double perovskite such as heat capacity and Debye temperature which showed an important effect of pressure compared to the temperature.

Keywords Double perovskite · Half metallic · Heat capacity

1 Introduction

Simple and complex perovskite compounds are two families of materials in spintronics which hold a growing interest for researchers [1] due to their significant properties such as magnetic storage media, various applications in spintronics, and different magnetism types, and to their ability to integrate elements from throughout the periodic table. Their simple, rapid, and low-cost fabrication processes make them very attractive. Double perovskites (DPs) with the general formula $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ belong to a large family of oxides. Researchers had great interest in studying these compounds, for the reason that a variety of options are available when substituting the A-site or B-site elements. In addition, double perovskites have a big importance in applied fields of material science [2] due to their half-metallic behavior (HFM) [3], structural stability at high temperature, excellent optical properties, and high rigidity [4–10]. Few experimental and theoretical data works concerning $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ are available; we mention the works of R.

Shaheen et al. in 2010 [11], G.C. Wang et al. in 2012 [12], and A.E. Lavat in 2012 [13]. Consequently and due to the lack of data for this compound's properties, we try in this work to predict theoretically structural, electronic, and, for the first time, thermodynamic properties of $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ double perovskite, to give a better comprehension of the different properties.

2 Computational Details

In this work, the calculation was performed using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on the density functional theory (DFT) as implemented in Wien2k code [14]. The potential exchange correlation functional is treated by using the generalized gradient approximation GGA [15] and GGA + U [16], where U is the Hubbard on-site Coulomb interaction correction, used for strongly correlated Co (3d). The GGA + U calculations were performed with the rotationally invariant formulation of Dudarev et al. [17] with $U_{\text{eff}} = U - J$ ($J = 0.91$ eV represents Hund's rule exchange parameter) [18]. Different values of U_{eff} (4, 6, 8 eV) were obtained using the method of T. Lantri et al. [19], but only the results obtained for $U_{\text{eff}} = 4$ eV are presented in our work, since for the other values of U , the results were still similar.

Basis functions were expanded as combinations of spherical harmonic functions inside non-overlapping spheres

✉ W. Benstaali
ben_wissam@yahoo.fr

¹ Laboratory of Technology and Solid Properties,
Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem, Algeria

² Abdelhamid Ibn Badis University, 27000,
Mostaganem, Algeria

around the atomic sites (MT spheres) and in Fourier series in the interstitial region. The valence wave functions inside the spheres are expanded up to $l_{\max} = 10$; the calculation gives 72 K-points corresponding to a mesh (11*11*11) which is equivalent to 2000 K-points in the Brillouin zone (BZ). The wave functions in the interstitial region were expanded in plane waves with a cutoff of $k_{\max} = 7/R_{\text{MT}}$ (where R_{MT} is the average radius of the MT spheres). The muffin-tin radius R_{MT} is based on two conditions: (i) no core charge is outside the MT spheres and (ii) no overlapping between spheres is allowed. The muffin-tin radii of the cubic $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ double perovskite are taken to be 1.90, 2.00, 2.2, and 1.6 a.u. (atomic units) for Ca, Co, Nb, and O respectively. The self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy is stable within 10^{-5} Ry.

Double perovskites ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$) have a wide range of crystal structures depending principally on the choice of A and the two cations B and B' (their charge, electronic configuration, size, and arrangement in the crystal structure). An important parameter which permits determining the stability and the type of structure is the Goldschmidt tolerance factor t which can be calculated from the following formula [20]:

$$t = \frac{2(r_{\text{Ca}} + r_{\text{O}})}{\sqrt{2}(r_{\text{Co}} + r_{\text{Nb}} + 2r_{\text{O}})} \quad (1)$$

For our calculations, we made an approximation of the experimental structure in order to avoid the distortion in the octahedron ($\text{CoO}_6\text{-NbO}_6$) and we took the angle (Co-O-Nb) equal to 180° . This gave us $t = 1.02$, which confirms the stability of the structure in the cubic phase, according to Barnes et al. [21].

Therefore, $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ crystallizes in the FCC structure (space group $\text{Fm}\bar{3}\text{mNo. 225}$) with the following atomic positions: two atoms Ca at (0.25, 0.25, 0.25) and (0.75, 0.75, 0.75), Co at (0, 0, 0), Nb at (0.5, 0.5, 0.5), and six O atoms at ($\pm u$, 0, 0), (0, $\pm u$, 0), and (0, 0, $\pm u$), where $u = 0.2372$, calculated after minimizing the positions in $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$.

3 Results and Discussions

3.1 Structural Properties

When studying structural properties, we were first interested in finding the stable magnetic state of $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$. From Fig. 1, we can notice that the ferromagnetic phase (FiM) has a lower energy compared to the ferromagnetic phase (FM) for the GGA + U approach. Based on Murnaghan's equation of state [22], we have minimized the total energy of the crystal calculated parameters at different volumes for the ferrimagnetic phase cubic structure of $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$. The structural parameters such as the equilibrium lattice

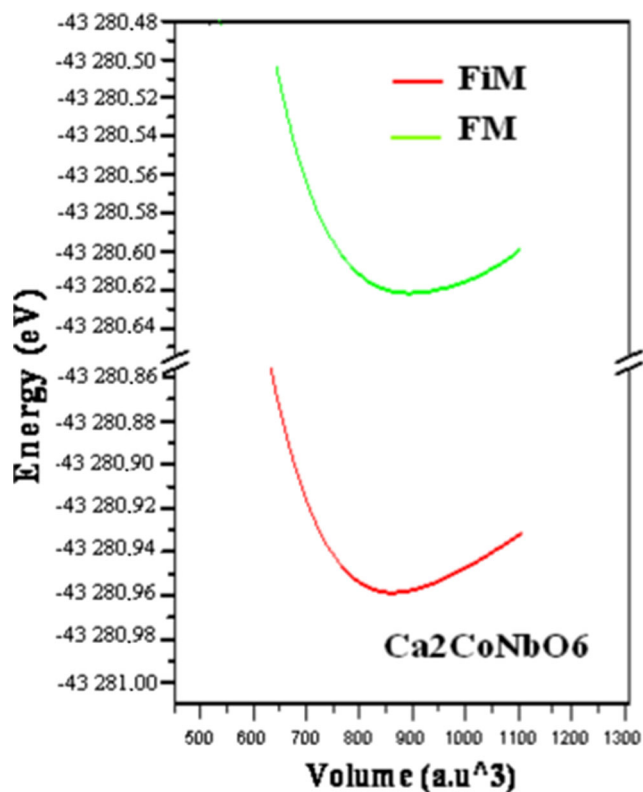


Fig. 1 Calculated total energy (Ry) as a function of volume for $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ using GGA + U . FM and FiM phases

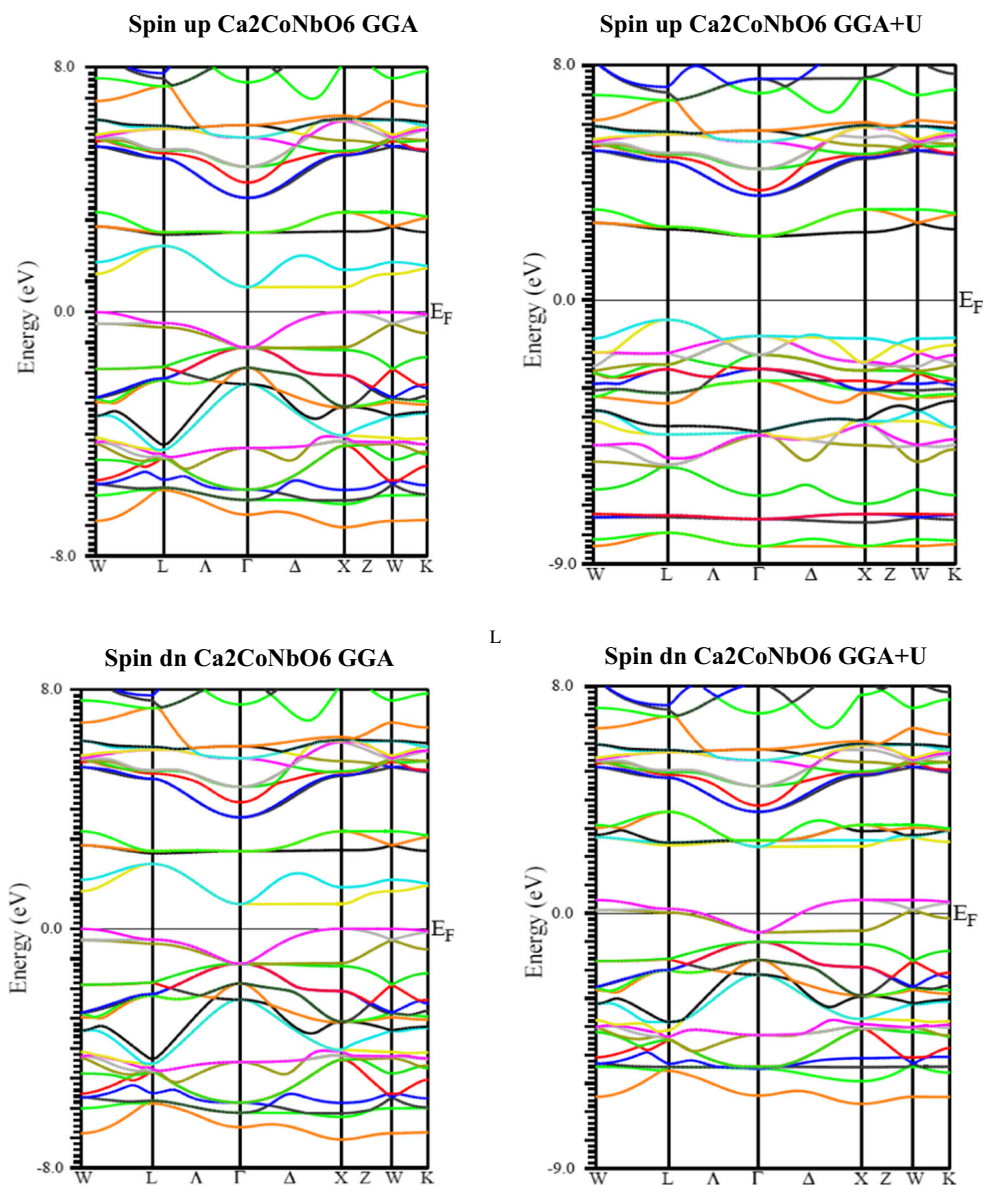
constant a , bulk modulus B , and its pressure derivative B_p are obtained by fitting the total energy versus volume. Obtained results for the lattice parameter using GGA and GGA + U are close, but using GGA, a is slightly greater since usually GGA overestimates the lattice parameters and underestimates the energy gap because of its simple form which is not sufficiently flexible to reproduce accurately exchange-correlation energy.

3.2 Electronic Properties

3.2.1 Band Structure

The electronic properties of a compound can be characterized by the energy band structure and the density of states (DOS). Electronic energy band structures of the FiM $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ double perovskite compound were calculated along the high-symmetry lines in the Brillouin zone and presented in Fig. 2. When using GGA and GGA + U , we notice that the two approaches present a different behavior. In fact, it can be seen clearly for GGA that the majority and the minority spins are similar which means a nonmagnetic behavior. On the other hand, when we use GGA + U , we remark on the appearance of a large energy gap for the majority spin with an indirect band gap at ($L \rightarrow \Gamma$), and

Fig. 2 Band structure of $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ using GGA and GGA + U



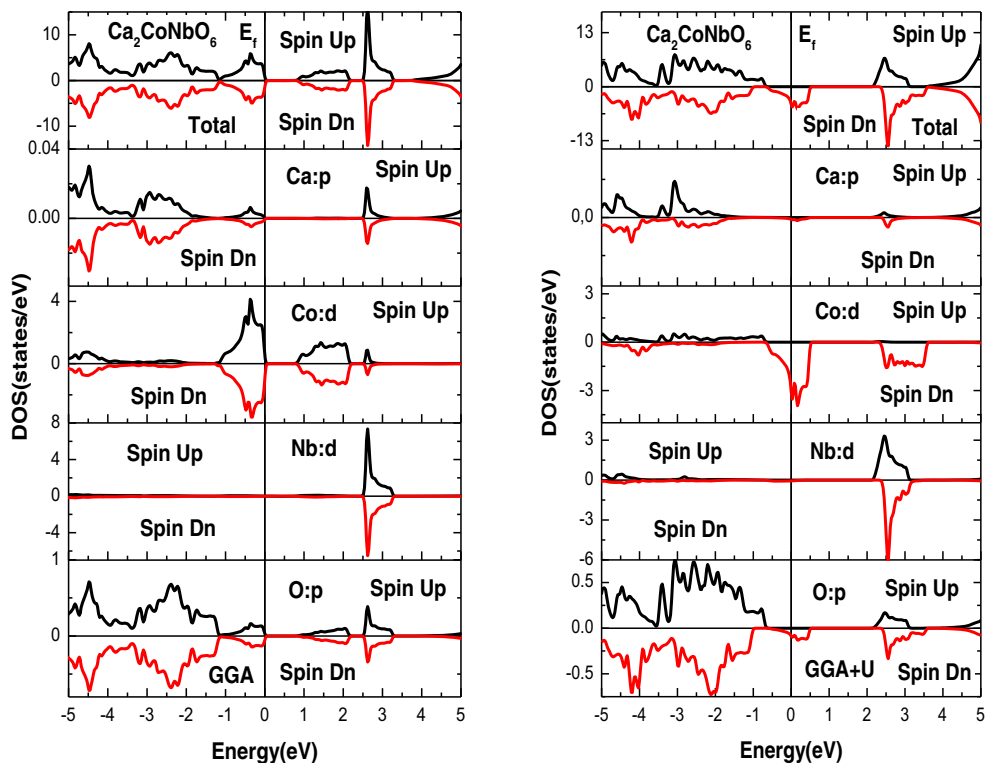
for the minority spin, the Fermi level passes through the valence band which leads to a metallic behavior. We can therefore conclude that the compound behaves like a half metal. We can also notice that the introduction of the Hubbard coefficient U has completely changed the behavior of the compound, which is closer to the experiment since the use of GGA approximation without Hubbard correction does not give accurate results.

3.2.2 Density of States

To strongly understand the electronic properties of the material of interest, we have computed the total (TDOS) and partial density of states (PDOS), using the two approximations GGA and GGA + U , which are plotted

in Fig. 3. We can notice that the curves of total DOS are different for the two approximations. The difference lies in the fact that for GGA the majority and the minority of spin are similar but for GGA + U , we notice a difference between the two spin channels (up and down). In fact, for the majority spin, the presence of a gap appears while for the minority spin, the Fermi level passes through the valence band and consequently our compound is half metallic. Partial DOS allows us to know the influence of each element on the total DOS. From Fig. 3, we can remark that orbit d of Co is the predominant element around the Fermi level, whereas orbital d of Nb is most important in the band range between 2 and 4 eV. The half-metallic character of the compound makes it an excellent candidate for spintronic applications.

Fig. 3 Total and partial density of states of $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ using GGA and GGA + U



3.3 Thermodynamic Properties

Thermodynamic properties of materials are of high importance in studying the material characteristics, in order to know the structural phase transformations and behavior of materials under high compression and high temperature. In our survey, calculations were carried out using a quasi-harmonic Debye model to obtain all thermodynamics properties from the calculated energy–volume points, as implemented in the GIBBS code [23]. For our compound $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$, when using GGA+ U , we took a temperature range of 0 to 1200 K and a pressure range between 0 and 30 GPa.

The non-equilibrium Gibbs function $G^*(V, P, T)$ is expressed as follows [24, 25]:

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta_D(V); T] \quad (2)$$

where $E(V)$ is the total energy per unit cell of $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ compound, PV corresponds to the constant hydrostatic pressure condition, $\theta_D(V)$ is the Debye temperature, and A_{vib} is the vibrational Helmholtz free energy. The Debye temperature θ_D for an isotropic solid is given by the following relation [26, 27]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left(6\pi^2 n V^{1/2} \right)^{1/3} f(v) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (3)$$

where n is the number of atoms per formula unit, K_B is Boltzmann’s constant, M is the molecular mass per unit cell

and B_S is the adiabatic bulk modulus which denotes the compressibility of crystal. It is given by the following:

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (4)$$

The non-equilibrium Gibbs function $G^*(V; P; T)$ can be minimized with respect to volume V as follows [28]:

$$\left[\frac{\partial G(V; P; T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (5)$$

By solving (5), we can get the thermal equation of state (EOS) $V(P; T)$ and the heat capacity C_V (at constant volume). Heat capacity at constant volume C_V is given by [29] the following:

$$C_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (6)$$

In Fig. 4, we represent the variation of the calculated volume V as a function of temperature for different pressures. The volume increases slightly with increasing temperature (variation of 10 bohr³ between 0 and 1200 K) but decreases more significantly when the pressure increases (variation of 70 bohr³ between 0 and 30 GPa). This means that the pressure has a greater effect than the temperature, which could lead to a structural phase change.

Figure 5 shows the relationship between bulk modulus and temperature variation at different pressures. Bulk modulus is a thermodynamic quantity which can be

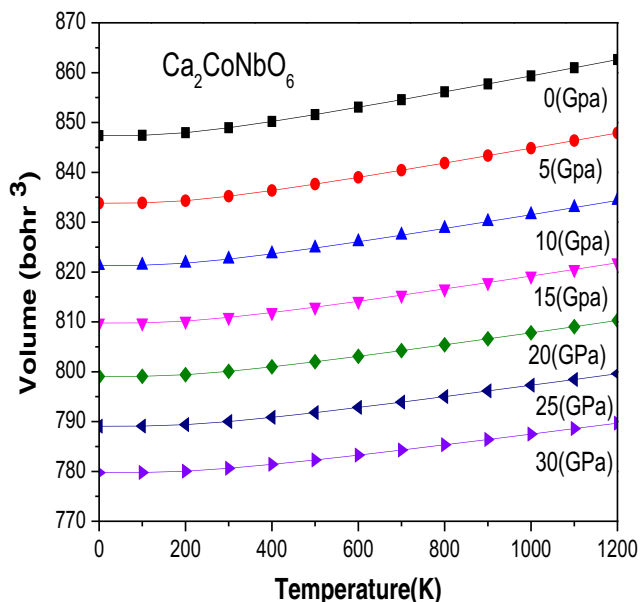


Fig. 4 Equilibrium volume of $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ as a function of temperature for different pressures

specified by finding the variation of temperature under pressure. The obtained results from Fig. 5 indicate a slight decrease of bulk modulus with increasing temperature and a very reliable increasing of bulk modulus when pressure increases.

In Fig. 6, we display the Debye temperature which is related to many physical properties of solids, such as specific heat, elastic constants, and melting temperature. The variation of calculated Debye temperature as a function of temperature is nearly constant from 0 to 200 K but decreases significantly above. The Debye temperature θ_D decreases linearly with increasing temperature at a given pressure But, when the pressure increases from 0 to 30 GPa, the calculated

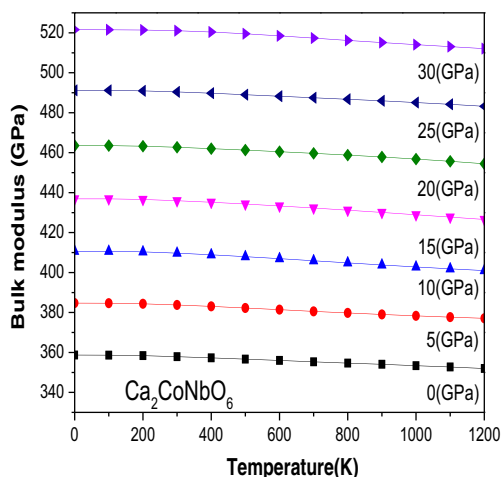


Fig. 5 Bulk modulus of $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ as a function of temperature for different pressures

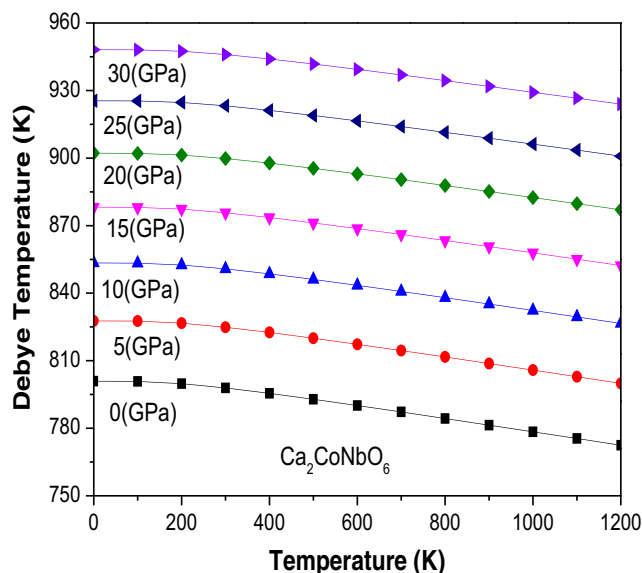


Fig. 6 Debye temperature of $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ as a function of temperature for different pressures

Debye temperature increases at the given temperature. Here also, we can see that the effect of pressure is greater than the effect of temperature, since we have a variation of 30 bohr³ when we go from 0 to 1200 K while we have a variation of 150 bohr³ when we change the pressure from 0 to 30 GPa.

The analysis of the heat capacity at constant volume of crystals leads to the study of two limiting cases which are correctly predicted by the standard elastic continuum [30]. For the first case, at sufficiently low temperatures, the heat capacity at constant volume values follows the Debye model at low temperature. In the second case, at high temperatures, the heat capacity at constant volume tends to get close to the Dulong Petit Limit. Figure 7 shows the variation of heat capacity versus temperature at different pressures for $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ double perovskite compound. From this curve, we can distinguish three different regions: In the first region for low temperature ($T < 400$ K), the heat capacity increases very quickly with temperature, following the Debye law ($C_V(T) \propto T^3$); in the second region (when $400 \leq T \leq 1000$ K), the heat capacity increases slowly with temperature; the temperature dependence is essentially due to the atomic vibrations [30]; and in the third and last region (when $T > 1000$ K), the rate of increase becomes almost zero and tends to approach the Dulong-Petit limit which is common to all solids [31]. The value of the Dulong-Petit limit for our compound is about 244 J/mol K.

The study of the thermodynamic properties that we carried out allowed us to show that the effect of the pressure was much greater than that of the temperature. Therefore, we propose in a future study to take into account this parameter (pressure) and to see what changes it may bring in the behavior of our compound.

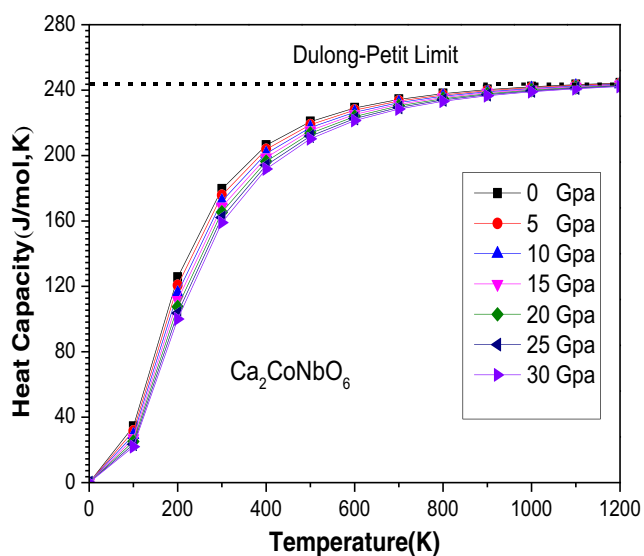


Fig. 7 Heat capacity of $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ as a function of temperature for different pressures

4 Conclusion

In this theoretical study, we have investigated the structural, electronic, and thermodynamic properties of $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ double perovskite compound using the generalized gradient approximation (GGA) and GGA + U . Structural properties show that the compound is ferrimagnetic for GGA + U approximation. Electronic properties show a change in behavior between GGA and GGA + U . Indeed, for GGA + U , the half-metallic character of the compound is confirmed which allows the use of this double perovskite in spintronic applications. Furthermore, thermodynamic properties show that the pressure has an important effect and may alter the electronic behavior of the compound because a change of structural phase can occur. Consequently, it becomes necessary to include this parameter in future research works.

References

1. Vasala, S., Karppinen, M.: Prog. Solid State Chem. **43**, 36 (2014)
2. Musa saad H-E, M.: J. Phys. Chem. Solids **94**, 11 (2016)

3. Souidi, A., Bentata, S., Benstaali, W., Bouadjemi, B., Abbad, A., Lantri, T.: Mater. Sci. Semicond. Process. **43**, 196 (2016)
4. Gray, T.J.: J. Power Sources **6**, 121 (1981)
5. Ebrahimi, R., Mokhtari, A., Soleimanian, V.: J. Supercond. Nov. Magn. **29**(5), 1339 (2016)
6. Morrow, R., Soliz, J.R., Hauser, A.J., Gallagher, J.C., Susner, M.A., Sumption, M.D., Aczel, A.A., Yan, J., Yang, F., Woodward, P.M.: J. Solid State Chem. **30**(3), 264 (2012)
7. Schwarz, K.: J. phys. F: Met. phys. **16**, L211 (1986)
8. Tang, C.Q., Zhang, Y.: J. Dai, Solid state commun. **133**, 219 (2005)
9. Jeng, H.T., Guo, G.Y.: Phys. Rev. B **67**, 094438 (2003)
10. Liu, Y.P., Fuh, H.R., Xiao, Z.R., Wang, Y.K.: J. Alloys Compd. **586**, 289 (2014)
11. Shaheen, R., Bashir, J.: Solid State Sci. **12**, 1496 (2010)
12. Wang, G.J., Wang, C.C., Huang, S.G., Sun, X.H., Lei, C.M., Li, T., Mei, J.Y.: J. Electroceram. **28**, 172 (2012)
13. Lavat, A.E., Baran, E.J.: Mater. Res. **14**, 472 (2011)
14. Hamada, N., Bouhaf, B.: Physica B **405**, 4595 (2010)
15. Benstaali, W., Bentata, S., Abbad, A., Bentounes, H.A., Lantri, T.: Mater. Sci. Semicond. Process. **36**, 184 (2015)
16. Abbad, A., Benstaali, W., Bentounes, H.A., Bentata, S., Benmalem, Y.: Solid State Commun. **228**, 38 (2016)
17. Dudarev, S.L., Botton, G.A., Savrasov, S.Y., Humphreys, C.J., Sutton, A.P.: Phys. Rev. B **57**, 1505–1509 (1998)
18. Anisimov, V.I., Zaanen, J., Andersen, O.K.: Phys. Rev. B **943**, 44 (1991)
19. Lantri, T., Bentata, S., Bouadjemi, B., Benstaali, W., Bouhaf, B., Abbad, A., Zitouni, A.: J. Magn. Magn. Mater. **419**, 74 (2016)
20. Saad, M.M.: Comput. Theor. Chem. **1074**, 107 (2015)
21. Barnes, P.W., Lufaso, M.W., Woodward, P.M.: Acta Cryst. **B62**, 384 (2006)
22. Murnaghan, F.D.: Sci. Proc. Natl. Acad. USA **30**, 5390 (1944)
23. Blanco, M.A., Francisco, E., Luaña, V.: Comput. Phys. Commun. **158**, 57 (2004)
24. Ameri, M., Slamani, A., Abidri, B., Ameri, I., Al-Douri, Y., Bouhaf, B., Varshney, D., Adjadj, A., Louahala, N.: Mater. Sci. Semicond. Process. **27**, 368 (2014)
25. Amari, S., Meksout, R., Mécabih, S., Abbar, B., Bouhaf, B.: Intermetallics **44**, 26 (2014)
26. Blanco, M.A., Martin Pendas, A., Francisco, E., Recio, J.M., Franco, R., Mol, J.: Struct. Theo Chem **368**, 245 (1996)
27. Flórez, M., Recio, J.M., Francisco, E., Blanco, M.A., Pendás, A.M.: Phys. Rev. B **66**, 144112 (2002)
28. Sahli, B., Bouafia, H., Abidri, B., Abdellaoui, A., Haidi, S., Akriche, A., Benkhetou, N., Rached, D.: J. Alloys Compd. **635**, 163 (2015)
29. Bezzerrouk, M.A., Hassan, M., Baghdad, R., Reguieg, S., Bousmaha, M., Kharroubi, B., Bouhaf, B.: Superlattice. Microst. **84**, 80 (2015)
30. Debye, P.: Ann. Phys. **39**, 789 (1912)
31. Benkabou, A., Bouafia, H., Sahli, B., Abidri, B., Ameri, M., Hiadsi, S., Rached, D., Bouhaf, B., Benkhetou, N., Al-Douri, Y.: Chin. J. Phys. **54**, 33 (2016)

Résumé :

Cette thèse présente une étude théorique réalisée par les méthodes de premiers principes dite «*ab-initio*». Ces méthodes ont été entreprises pour le calcul en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, implémentée dans le programme Wien2k. L'approximation GGA a été utilisée pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation. Une nouvelle approximation mBJ a été utilisée pour le calcul de la structure de bande. Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermodynamiques des pérovskites simples de type LaBO_3 ($B = \text{Co, Fe, Mn}$), et des doubles pérovskites de type Ca_2XNbO_6 ($X = \text{Co, Cr, Mn}$). Les propriétés structurales des matériaux LaBO_3 étudiés ont montré qu'ils sont stables dans la structure cubique, et les matériaux Ca_2XNbO_6 sont stables dans la phase ferrimagnétique. Les propriétés électroniques représentées par les densités d'état et par les structures de bandes nous ont permis d'obtenir des composés à caractère demi métallique. Les propriétés magnétiques montrent que le moment magnétique total de chaque matériau considéré est entier, et il prend son origine du moment magnétique de l'atome de transition. Les propriétés optiques ont été déterminées seulement pour les composés LaCoO_3 et $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$. Le résultat obtenu montre que ces matériaux peuvent être utilisés dans les dispositifs optoélectroniques à base d'UV. Enfin, à l'aide du modèle de Debye quasi harmonique tel qu'il est implémenté dans le code GIBBS, nous avons présenté une étude prédictive sur l'influence de la température et la pression sur le composé $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$.

Abstract

This thesis presents a theoretical study carried out by first principles methods «*ab-initio*». This methods are carried out using the density functional theory formalism as implemented in Wien2k package. The approximation GGA was used for the exchange-correlation potential. The recently proposed modified Becke Johnson (mBJ) potential approximation, was also used for band structure calculations. In this work, we have calculated the structural, electronic, magnetic, optical and thermodynamic properties of the perovskites of the type LaBO_3 ($B = \text{Co, Fe, Mn}$) and double perovskites of the type Ca_2XNbO_6 ($X = \text{Co, Cr, Mn}$). The structural properties showed that all the compounds LaBO_3 examined are stable in the cubic structure, and the compounds Ca_2XNbO_6 are stable in the ferrimagnetic. The electronic properties represented by the densities of state and the band structures allowed to obtain Half-metallic character. The total magnetic moment is mainly due to the magnetic moment of the transition metal. The optical properties were determined only for LaCoO_3 and $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$. The result found shows that this compounds can be used in UV-based optoelectronic devices. Finally using the quasi-harmonic Debye model as implemented in the GIBBS code, we presented a prediction study about the influence of temperature and pressure on $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ compound.

ملخص:

تقدم هذه الأطروحة دراسة نظرية ثم إجرائها بنظريات المبدأ الأول «*ab-initio*». استعملت في الحساب في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المبرودة في برنامج Wien2k. التقريب المعمم GGA استعمل لحساب كمون التبادل-الارتباط (XC). استخدمنا نظرية جديدة mBJ لحساب مصابك الطاقة. وفي هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الميكانيكية، المغناطيسية، الألكترونية، الضوئية والحرارية للبيروفسكايت من النوع LaBO_3 ($B = \text{Co, Fe, Mn}$)، وثنائي البيروفسكايت من النوع Ca_2XNbO_6 ($X = \text{Co, Cr, Mn}$). أظهرت الخصائص التركيبية أن المركبات LaBO_3 التي تم فحصها مستقرة في التركيبية المتعبة، والمركبات Ca_2XNbO_6 مستقرة في طور الكهرمغناطيسي فيرمانتيناك. الخصائص الألكترونية الممثلة بكثافة الدولة و بهيكل الفجوة بالحصول على مركبات لها طابع شبه معدني. الخصائص المغناطيسية أظهرت أن العزم المغناطيسي الكلي محدد كامل و يرجع بشكل أساسي إلى العزم المغناطيسي للمعدن الانتقالي X. ثم تحديد الخصائص الضوئية فقط ل LaFeO_3 و $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ ، النتيجة بينت أن هذان المركبان يمكن استخدامهما في الأجهزة البصرية الألكترونية المستندة على الأشعة فوق بنفسجية. وأخيرا باستخدام نموذج Debye شبه توافق، الذي تم تطبيقه في حساب GIBBS قدمنا دراسة توقعية لتأثير درجة الحرارة والضغط على مركبنا $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$.