



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT LMD

Filière: **GENIE DES PROCEDES**

Spécialité : **TECHNOLOGIE STRUCTURE ET PROPRIETES DES
SOLIDES**

Par M^{me}. **REZAIGUIA MANSOURIA**

**Etude des Propriétés Structurales Electroniques et Magnétiques
de Pérovskites PrXO_3 (X=Cr, Mn, Fe, V).**

Soutenu le : / / 2018
Devant le jury composé de :

Président	: M. Zoubir AZIZ	Professeur	U. Mostaganem
Examineurs	: M. Hocine AIT KACI	Professeur	U.S.T.O
	: M. Redouane DJELTI	Professeur	U. Mostaganem
	: M. Abdelkader CHOUIAH	Professeur	U. Mostaganem
Rapporteur	: M. Samir BENTATA	Professeur	U. Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2017/2018



REMERCIEMENTS



Je remercie avant tout **ALLAH** le tout-puissant qui m'a offert santé, volonté et patience, me permettant de mener à terme ce présent travail, et je le remercie aussi par ce qu'il m'a donné la chance de travailler avec Monsieur BENTATA Samir.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, sous la direction du Professeur BENTATA Samir.

J'exprime mes remerciements les plus profonds envers mon directeur de thèse, le professeur BENTATA Samir, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse que sur les « à-côtés », scientifiques et humains. Les mots ne suffisent pas pour décrire les qualités humaines d'une telle personnalité.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Aziz ZOUBIR, qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse. Merci aux Professeurs Hocine AIT KACI, Redouane DJELTI et Abdelkader CHOUIAH d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche.

Mes remerciements vont au professeur F. HAMZAOUI aussi, aux profs T. LANTRI, W. BENSTALLI, A. ZITOUNI pour leurs coups de main technique que pour les discussions qui m'ont beaucoup aidé pour bien maîtriser le code Wien2k.

Je n'oublierai pas de remercier tous les membres de notre laboratoire LTPS pour leur soutien sans faille et pour l'esprit d'équipe qui les anime. C'est une chance d'avoir pu évoluer dans un groupe aussi multidisciplinaire et soudé.

En fin j'adresse un grand merci à Z. MEROUFLE, R.BERRIAH, K.HAMOU, M. YOUB, S. CHERID, D. CHENIN, F.BENDAHMA, A.SEFIR d'avoir m'aider chacun à sa manière et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma formation.

TABLE DES MATIERES

Table des Matières	i
Résumé.....	iv
Liste des Figures.....	vi
Liste des Tableaux.....	x
Introduction générale	1

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

I.1 Introduction	6
I.2 Propriétés électroniques des matériaux	7
I.2.1 Les isolants	8
I.2.2 Les métaux.....	9
I.2.3 Les semi-conducteurs	10
I.2.4 Gap direct et gap indirect.....	11
I.3 Métaux de transitions	11
I.3.1 Définition des métaux de transition	11
I.3.2 Caractéristiques générales des métaux de transition	12
I.4 Les oxydes pérovskite de type ABO ₃	13
I.4.1 Structure cristalline	13
I.4.2 La structure électronique	14
I.4.3 La valence des cations A et B	15
I.5 Cristallochimie des oxydes à structure pérovskite	16
I.5.1 Pérovskite idéale	16
I.5.2 Pérovskite tétragonale	18
I.5.3 Pérovskite rhomboédrique	18
I.5.4 Pérovskite orthorhombique	18
I.5.5 Pérovskite monoclinique et triclinique	19
I.5.6 Polymorphisme	19
I.6 Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite	19
I.7 Les conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....	19
I.7.1 Facteur de tolérance « t »	20
I.7.2 L'ionicité des liaisons anions-cations	20
I.8 Défauts dans la structure pérovskite	22
I.8.1 Description des défauts dans les cristaux	22
I.8.2 Défauts ponctuels	22

TABLE DES MATIERES

I.8.3 Association des défauts ponctuels	23
I.8.4 Mécanisme de la diffusion des défauts	24
I.9 Magnétisme des solides	24
I.10 Classes et applications des oxydes pérovskites	25
I.10.1 Les oxydes ferroélectriques.....	26
I.10.2 Les oxydes supraconducteurs	26
I.10.3 Les oxydes magnétiques	26
I.10.4 Les oxydes piézoélectriques.....	26
I.10.5 Les oxyde pyroélectriques	26
I.10.6 Les oxydes électro-optiques.....	26
I.11 Les méthodes de synthèse des pérovskites	27
I.11.1 Synthèse par réaction à l'état solide.....	27
I.11.2 Synthèse par voie humide (solution)	28
I.11.2.1 Procédé sol-gel	29
I.11.2.2 Co-précipitation	30
I.11.2.3 Hydrothermales.....	30
Références bibliographiques	32

Chapitre II: Méthodes du calcul et formalisme

II.1 Introduction	36
II.2 Equation de Schrödinger	36
II.3 L'approximation de Born- Oppenheimer.....	37
II.4 L'approximation de Hartree.....	38
II.5 L'approximation de Hartree-Fock.....	38
II.6 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	38
II.7 Les équations de Kohn -Sham	40
II.8 Fonctionnelle d'échange et corrélation	42
II.9 Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	43
II.9.1 Approximation de Densité Locale LDA (Local Density Approximation)...	43
II.9.2 Approximation de la Densité Locale Polarisée en Spin (LSDA)	44
II.9.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	44
II.10 L'approximation DFT + U	45
II.11 La méthode mBJ (modified Becke-Johnson)	46
II.12 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	47
II.12.1 La méthode des ondes planes (APW)	48

TABLE DES MATIERES

II.12.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	49
II.12.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	50
II.12.3.1 Construction des fonctions radiales	50
II.13 Wien2k	51
Références bibliographiques	54

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1 Introduction	58
III.2 Détail du calcul	58
III.3 Propriétés structurales.....	60
III.4 Propriétés électroniques	66
III.4.1 Structure de bandes	66
III.4.2 Densité d'états	83
III.4.3 La densité de charge électronique	94
III.5 Propriétés magnétique	103
III.5.1 Le moment magnétique.....	103
III.5.2 Les différentes formes de magnétisme.....	103
III.5.2.1 Diamagnétisme	104
III.5.2.2 Paramagnétisme	104
III.5.2.3 Ferromagnétisme	104
III.5.2.4 Antiferromagnétisme	104
III.5.2.5 Ferrimagnétisme	104
Références bibliographiques	107
Conclusion générale	109

Abstract :

First principles calculations based on density functional theory have been employed to study the structural, electronic and magnetic properties of PrXO_3 (X: Fe, Cr, Mn, V) perovskite. The calculations were performed by full potential linearized augmented plane wave method with generalized gradient (GGA) and GGA+U approximations for the exchange and correlation functionals. The electronic properties show that PrCrO_3 exhibits a complete half-metallic character for both approximations GGA and GGA+U with integer magnetic moment, while for PrMnO_3 , PrVO_3 and PrFeO_3 , a metallic behavior with GGA is seen and a half-metallic attitude with GGA+U ($U_{\text{eff}} \geq 3\text{eV}$ for PrMnO_3 , PrVO_3 and $U_{\text{eff}} \geq 5\text{eV}$ for PrFeO_3) is depicted. It was found that Hubbard coefficient affects PrFeO_3 , PrMnO_3 and PrVO_3 , while the value of eV is the most appropriate for PrCrO_3 .

Keywords : Perovskites • Magnetic moment • Hubbard coefficient • First principles calculations

Résumé:

Des calculs de premiers principes basés sur la théorie fonctionnelle de la densité ont été utilisés pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de pérovskite PrXO_3 (X: Fe, Cr, Mn, V). Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un gradient généralisé (GGA) et GGA+ U pour les fonctions d'échange et de corrélation. Les propriétés électroniques montrent que PrCrO_3 présente un caractère semi-métallique complet pour les deux approximations GGA et GGA+ U avec un moment magnétique entier, alors que pour PrMnO_3 , PrVO_3 et PrFeO_3 présentent un comportement métallique avec GGA et semi-métallique avec GGA+ U ($U_{\text{eff}} \geq 3\text{eV}$ pour PrMnO_3 , PrVO_3 et $U_{\text{eff}} \geq 5\text{eV}$ pour PrFeO_3). On a constaté que le coefficient d'Hubbard affecte PrFeO_3 , PrMnO_3 et PrVO_3 , tandis que la valeur d'eV est la plus appropriée pour PrCrO_3 .

Mots-clés: Pérovskites • Moment magnétique • Coefficient de Hubbard • Calculs des premiers principes.

الملخص :

وقد استخدمت حسابات المبادئ الأولى على أساس نظرية تابعة الكثافة لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية من بيروفسكيت PrXO_3 (X: Fe, Cr, Mn, V). أجريت الحسابات من خلال طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا مع التدرج المعمم (GGA) و GGA+U لوظائف التبادل والارتباط وتظهر الخصائص الإلكترونية أن

PrCrO₃ لديه خاصية شبه معدني كامل لكلا تقريبات GGA و GGA+U مع عزم مغناطيسي متكامل، بينما PrMnO₃، PrVO₃ و PrFeO₃ السلوك المعدني مع GGA ملحوظ و إلى خاصية شبه معدني مع GGA+U (U_{eff} ≥ 3eV pour PrMnO₃, PrVO₃ et U_{eff} ≥ 5eV pour PrFeO₃) وقد وجد أن معامل هوبارد يؤثر على PrFeO₃، PrMnO₃ و PrVO₃، في حين أن قيمة U_{eff} هي الأنسب لـ PrCrO₃.
الكلمات المفتاحية: بيروفسكيتس • العزم المغناطيسي • معامل هوبارد • حسابات المبادئ الأولى

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et niveau de Fermi	7
Figure I.2 Structure de bandes électroniques du nitrure de bore hexagonal	9
Figure I.3 Structure de bandes électronique du lithium	10
Figure I.4 Représentation schématique d'un semi-conducteur à gap direct et d'un semi-conducteur à gap indirect	11
Figure I.5 Maille élémentaire de la structure oxyde de pérovskite ABO_3 .	14
Figure I.6 (a) les trois orbitales de la couche p de l'oxygène, (b) les cinq orbitales de la couche d de l'élément de transition	15
Figure I.7.a Maille cubique simple de pérovskite ABO_3 (origine en A)	16
Figure I.7.b Maille cubique simple de pérovskite ABO_3 (origine en B)	16
Figure I.8 Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre	17
Figure I.9 Maille cubique de pérovskite simple ABO_3	20
Figure I.10 Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB	23
Figure I.11 Un défaut de Schottky (lacune)	23
Figure I.12 Un défaut de Frenkel	24
Figure I.13 Différents états magnétiques de la matière	25
Figure II.1 Résolution des équations de Kohn et Sham: cycle auto-cohérent	42
Figure II.2 Partition de l'espace par la méthode APW	48
Figure II.3 Organigramme des Programmes dans WIEN2k	53
Figure III.1 La structure cubique des composés $PrXO_3$ ($X = Fe, Cr, V, Mn$)	59
Figure III.2 La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour $PrFeO_3$ par l'approximation GGA et GGA+U avec variation d' U_{eff}	62

LISTE DES FIGURES

Figure III.3 La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour PrMnO_3 par l'approximation GGA et GGA+U avec variation d' U_{eff}	63
Figure III.4 La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour PrVO_3 par l'approximation GGA et GGA+U avec variation d' U_{eff}	64
Figure III.5 La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour PrCrO_3 par l'approximation GGA et GGA+U avec variation d' U_{eff}	65
Figure III.6 Position des bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant	66
Figure III.7 Structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA	67
Figure III.8 structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA	68
Figure III.9 Structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 2 \text{ eV}$	69
Figure III.10 Structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 2 \text{ eV}$	70
Figure III.11 Structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 3 \text{ eV}$	71
Figure III.12 Structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 3 \text{ eV}$	72
Figure III.13 Structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$	73
Figure III.14 Structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$	74
Figure III.15 structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 5 \text{ eV}$.	75
Figure III.16 Structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 5 \text{ eV}$	76
Figure III.17 Structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 6 \text{ eV}$	77
Figure III.18 Structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 6 \text{ eV}$	78

LISTE DES FIGURES

Figure III.19 Structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 7\text{eV}$	79
Figure III.20 Structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 7\text{eV}$	80
Figure III.21 Structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 8\text{eV}$	81
Figure III.22 Structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 8\text{eV}$	82
Figure III.23 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO_3 (X = Cr, Fe, Mn, V) en utilisant l'approximation GGA, le niveau fermi est définie sur zéro	85
Figure III.24 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO_3 (X = Cr, Fe, Mn, V) en utilisant l'approximation GGA+U ($U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$), le niveau fermi est défini sur zéro	86
Figure III.25 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO_3 (X = Cr, Fe, Mn, V) en utilisant l'approximation GGA+U ($U_{\text{eff}} = 3\text{eV}$), le niveau fermi est défini sur zéro	87
Figure III.26 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO_3 (X = Cr, Fe, Mn, V) en utilisant l'approximation GGA+U ($U_{\text{eff}} = 4\text{eV}$), le niveau fermi est défini sur zéro	88
Figure III.27 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO_3 (X = Cr, Fe, Mn, V) en utilisant l'approximation GGA+U ($U_{\text{eff}} = 5\text{eV}$), le niveau fermi est défini sur zéro	89
Figure III.28 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO_3 (X = Cr, Fe, Mn, V) en utilisant l'approximation GGA+U ($U_{\text{eff}} = 6\text{eV}$), le niveau fermi est défini sur zéro	90
Figure III.29 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO_3 (X = Cr, Fe, Mn, V) en utilisant l'approximation GGA+U ($U_{\text{eff}} = 7\text{eV}$), le niveau fermi est défini sur zéro	91
Figure III.30 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO_3 (X = Cr, Fe, Mn, V) en utilisant l'approximation GGA+U ($U_{\text{eff}} = 8\text{eV}$), le niveau fermi est défini sur zéro	92
Figure III.31 : Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 (X = Cr, Fe, Mn, V) à l'aide de GGA	95
Figure III.32 Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 (X = Cr, Fe, Mn, V) à l'aide de GGA+U (avec $U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$)	96

LISTE DES FIGURES

Figure III.33 Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 ($X = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$) à l'aide de GGA+U (avec $U_{\text{eff}} = 3\text{eV}$)	97
Figure III.34 Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 ($X = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$) à l'aide de GGA+U (avec $U_{\text{eff}} = 4\text{eV}$)	98
Figure III.35 Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 ($X = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$) à l'aide de GGA+U (avec $U_{\text{eff}} = 5\text{eV}$)	99
Figure III.36 Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 ($X = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$) à l'aide de GGA+U (avec $U_{\text{eff}} = 6\text{eV}$)	100
Figure III.37 Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 ($X = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$) à l'aide de GGA+U (avec $U_{\text{eff}} = 7\text{eV}$)	101
Figure III.38 Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 ($X = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$) à l'aide de GGA+U (avec $U_{\text{eff}} = 8\text{eV}$)	102
Figure III.39 Différents types de magnétisme : Paramagnétisme, Ferromagnétisme, Antiferromagnétisme et Ferrimagnétisme	105

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : les trois différentes séries de métaux de transition	12
Tableau I.2 : évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance	21
Tableau I.3 : problèmes et causes liés à la méthode céramique	28
Tableau III.1 : paramètre du réseau a (\AA), le module de compressibilité B (GPa), sa première dérivée B' , volume d'équilibre V_0 (\AA^3) et l'énergie totale minimale $V_0(\text{Ry})$ pour les pérovskites cubiques PrXO_3 ($X = \text{Fe, Cr, Mn, V}$) obtenus par les approximations GGA et GGA+U	61
Tableau III.2: Gap énergétique calculé pour les pérovskites cubiques PrXO_3 ($X = \text{Cr, Fe, Mn, V}$)	83
Tableau III.3: Moment magnétique total (M_{Cell}), local et interstitiel (M_{int}) calculé pour le PrXO_3 ($X = \text{Cr, Fe, Mn, V}$) par les deux approximations GGA et GGA+U en phase FM.	106

Introduction générale

Aujourd'hui, la science et la technologie jouent un rôle de plus en plus important dans notre environnement et elles contribuent à la transformation des sociétés, les différentes connaissances générées et les différentes méthodologies utilisées se traduisent par une multitude d'applications omni-présentes dans notre vie quotidienne.

Le développement des techniques de simulation informatique nous permet de calculer les propriétés structurelles et électroniques avec une grande précision grâce à la méthode du premier principe.

Actuellement, l'explication des phénomènes quantiques (électroniques, magnétiques et optiques ...) est possible dont les expérimentations étaient impossibles auparavant.

La mécanique quantique est devenue un aspect capital en physique moderne car elle joue un rôle essentiel pour la description et la compréhension des phénomènes naturels. En conséquence, dès que ces derniers se produisent à une échelle atomique ou subatomique, ils ne sont expliqués que dans le cadre de la physique quantique. Par exemple, l'existence et les propriétés des atomes, la liaison chimique, la propagation d'un électron dans un cristal, etc... Ne peuvent pas être comprises par mécanique classique. La mécanique quantique est considérée comme la base de notre compréhension de tous les phénomènes naturels.

La matière dont est formé le monde autour de nous est constituée de particules discrètes, de taille submicroscopique, dont les lois du comportement sont décrites par les théories atomiques. Les états d'organisation de la matière varient considérablement du désordre des atomes ou des molécules d'un gaz à basse pression à l'ordre presque parfait d'atomes dans un monocristal.

L'excitante et arrangement atomique et la microstructure et la nature des liaisons chimiques sont définies les propriétés des matériaux, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la microstructure et les propriétés des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux.

La science des matériaux joue un rôle très intéressant dans le développement technologique et la recherche scientifique. Le développement des simulations informatiques a favorisé des études importantes dans le domaine de la matière condensée. Depuis plus de deux décennies, les matériaux à structure pérovskite présentent un grand intérêt à cause de leurs propriétés électriques et magnétiques uniques et de leur comportement optique particulier.

Introduction générale

Les oxydes pérovskites de structure ABO_3 où A est un alcalin ou un alcalin terreux et B est un métal de transition forment actuellement une nouvelle classe des matériaux prometteuse.

Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant les propriétés physiques recherchées pour des applications technologiques ciblées comme la ferroélectricité, l'antiferromagnétisme, la semi-conductivité et les propriétés optiques [1].

Ces oxyde de type Pérovskite ont attiré beaucoup d'attention car ils ont une large gamme de propriétés intéressantes telles que la supraconductivité, la ferroélectricité, la semi-conductivité, les caractéristiques de conduction ionique, la piézoélectricité, la thermoélectricité, le ferromagnétisme, le transport semi-métallique et la magnétorésistance colossale. [2–9]

L'objectif de notre travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé $PrXO_3$ (X : Cr, Fe, Mn, V) dans la phase cubique .plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculés les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la matière. Nous avons utilisé la méthode *ab-initio* [10] qui permet de décrire les propriétés physico-chimiques à l'état fondamental. Elle donne des résultats fiables les comparants avec les mesures expérimentales.

Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [11] est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2K [12], qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par *Hohenberg, Kohn et Sham* dans les années 60 et 70.

Pour ce travail l'utilisation de la DFT s'effectue d'abord à travers l'optimisation de structures et de calculs d'énergies totales, réalisés pour connaitre la stabilité d'une phase, de comparer le résultat du calcul à l'expérience. L'intérêt principal de l'étude réside ensuite dans l'analyse des structures de bandes, des densités d'états et des densités de charges, afin de permettre une interprétation physique des propriétés.

Notre thèse est organisée suivant trois chapitres :

Le premier chapitre revient sur une brève présentation générale des pérovskites simples de type ABO_3 du point de vue de leurs structures cristalline ainsi que les propriétés physiques.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) ainsi que l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham, les différentes

Introduction générale

approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, la méthode FP-LAPW et enfin le code Wien2k seront exposées en détaille au deuxième chapitre.

Le troisième chapitre sera consacré à l'interprétation des résultats des différentes propriétés structurales, électroniques, magnétiques obtenues par des composés PrMnO_3 , PrCrO_3 , PrFeO_3 , PrVO_3 avec variation d' U_{eff} .

Notre manuscrit se termine par une conclusion générale et les perspectives envisagées.

Références bibliographiques :

- [1] T. Lantri, « Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite $AMnO_3$ (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [2] S. Koonce, M.L.Cohen, J.F. Schooley, W.R.Hosler, E.R. Pfeiffer: Phys. Rev. 163(2), 380 (1967).
- [3] C.B. Samantaray, H. Sim, H. Hwang: Microelectron. J. 36(8), 725 (2005).
- [4] H.P.R. Frederikse, W.R. Thurber, W.R. Hosler: Phys. Rev. 134(2A), A442 (1964).
- [5] P. Baettig, C.F. Schelle, R. LeSar, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin: Chem. Mater. 17 (6), 1376 (2005).
- [6] H. Wang, B. Wang, Q. Li, Z. Zhu, R. Wang, C.H. Woo : Phys. Rev. B 75, 245209 (2007).
- [7] V.E. Henrich: Rep. Prog. Phys.11, 1481 (1985).
- [8] A.J. Millis, B.I. Shraiman, R. Mueller: Phys. Rev. Lett. 77, 175 (1996).
- [9] C .Sols, M.D. Rossell, G.Garcia, A. Figueras, G. Van Tendeloo: J. Santiso, Solid State Ionics 179, 1996 (2008).
- [10] D. Singh, Plane Waves, pseudo potentiels and the LAPW method, 67 (1994).
- [11] W. kohn, L.J. Sham: Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J.Luitz, WIEN2K, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna, University of technology, Austria, (2001).

Chapitre I :

Généralités sur les pérovskites

I.1 Introduction

La physique du solide présente de nombreux succès dans la modélisation et la prédiction des propriétés des matériaux, en particulier de leurs propriétés électroniques et optiques

Nous aborderons ici principalement les propriétés électroniques des trois catégories de matériaux: isolation, métaux et semi-conducteurs.

Avant d'examiner en détail les propriétés des métaux et des isolateurs, il est nécessaire d'expliquer un certain nombre de termes indispensables, illustrés sur la Figure I.1.

Selon la Figure de l'atome, les électrons sont distribués dans les orbitales autour du noyau atomique, il est donc possible d'expliquer des niveaux d'énergie : Les « plus proches » électrons du noyau sont ceux qui ont le plus d'énergie et plus « lointain » sont ceux de l'énergie bas. Les électrons effectuent ainsi des "sauts" d'un niveau d'énergie à l'autre, lorsque l'atome acquiert ou perd de l'énergie

Généralement, trois noms sont donnés pour les électrons en fonction de leur « utilitaire » dans le matériau:

- Les électrons de cœur sont ceux qui restent proches du noyau atomique, et ne sont quasiment pas affectés par les atomes voisins (ils restent en place comme si l'atome était isolé), ils ne sont donc pas très intéressants
- Les électrons de valence, comme leur nom l'indique, servent aux liaisons entre les atomes.
- les électrons de conduction sont ceux qui sont quasiment libres et peuvent passer d'un atome à l'autre : ce sont eux qui peuvent servir à la conduction du courant.

Comme il existe plusieurs niveaux d'énergie contenant des électrons de valence (respectivement de conduction), on parle de bandes de valence (respectivement de conduction). Le spectre énergétique d'un matériau sera donc un schéma de bandes.

Chaque bande (chaque niveau d'énergie) peut contenir jusqu'à deux électrons, on peut ainsi parler de bande vide (aucun électron dans la bande), de bande à moitié pleine (un électron) ou de bande pleine (deux électrons dans la bande). Entre les bandes de valence et celles de conduction, il peut exister une fourchette d'énergies dans laquelle il n'y a pas de niveaux : on parle alors de bande interdite (ou gap), aucun électron ne peut se trouver dans cette gamme d'énergies.

Enfin, les différentes bandes sont remplies avec les électrons disponibles dans le matériau, en commençant par les énergies les plus faibles, puis, en finissant les bandes supérieures avec les électrons restants, ça donne la configuration électronique de plus basse énergie, celle qu'a le

matériau au zéro absolu (0 Kelvin): on dit d'état fondamental. A partir de cet état fondamental, on peut définir l'énergie maximale que peut avoir un électron : c'est l'énergie de Fermi [1] (on parle aussi de niveau de Fermi).

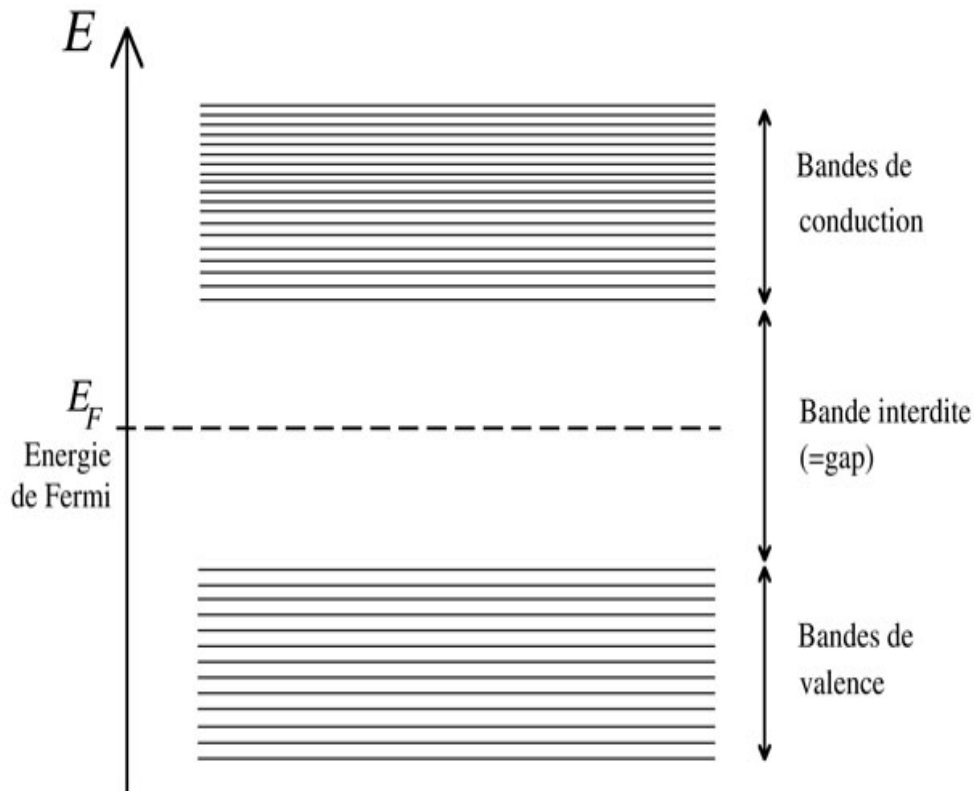


Figure I.1 Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et niveau de Fermi

I.2 Propriétés électroniques des matériaux

Le solide est un système complexe contenant plusieurs atomes et électrons. Un atome comporte plusieurs niveaux d'énergie distincts, un électron lié à cet atome se trouve forcément dans l'un de ces niveaux.

Pourtant, les niveaux d'énergie des atomes indépendants dans une structure cristalline s'associent dans la structure globale du cristal pour former des bandes d'énergie.

La présence d'électrons dans ce dernier est autorisée. Ces bandes d'énergie « permises » sont séparées par des zones « interdites » (Figure I.1). Comme la structure de la bande est spécifique au cristal, chaque atome peut fournir un électron de valence pour remplir les bandes autorisées.

Suivant le principe d'exclusion de Pauli, les électrons remplissent les niveaux d'énergie deux par deux. Les niveaux et les bandes d'énergie sont représentés sur un diagramme vertical, suivant les énergies croissantes. Les deux bandes d'énergie les plus élevées sont la bande de

valence et la bande de conduction, séparées par la bande interdite. Le niveau de Fermi constitue la « ligne de séparation » au dessus de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être vides et en dessous de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être remplis. Il permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau.

- Le solide c'est un conducteur d'électricité lorsque le niveau de Fermi est situé au milieu d'une bande autorisée comme le cas de l'argent et du cuivre.

- Si le niveau de Fermi est au-delà d'une bande autorisée et qu'il y a un intervalle relativement important entre celui-ci et la bande suivante permise, alors le solide est isolant, c'est le cas du diamant ou du quartz.

- Enfin, le solide est un semi-conducteur quand le niveau de Fermi est proche de la limite supérieure d'une bande, et que l'intervalle d'énergie interdite situé au dessus du niveau est étroit, comme le silicium.

I.2.1 Les isolants

Dans un isolant, tous les électrons servent aux liaisons entre les atomes : les bandes de conduction sont vides. Qui plus est, il existe une large bande interdite (ou gap).

Pour espérer rendre un tel matériau conducteur, il faudrait fournir de l'énergie aux électrons de valence, pour les faire passer dans la bande de conduction, énergie fournie en chauffant le matériau par exemple. Mais le gap des isolants est de l'ordre de plusieurs électronvolts (eV) à plusieurs dizaines d'eV, ce qui signifie qu'il faudrait chauffer le matériau de plusieurs centaines, voire plusieurs milliers de degrés pour que cela soit possible. Un isolant fondrait donc avant qu'on ne puisse faire passer du courant à travers.

La figure I.2 représente la structure de bandes d'un isolant de nitrure de bore (BN). Par convention, le maximum de la plus haute bande de valence (VBM, Valence Band Maximum) a été pris comme origine des énergies, les énergies indiquées sont donc relatives à ce zéro arbitraire.

En dessous du zéro, les bandes de valences sont toutes remplies (chaque niveau comporte deux électrons), au-dessus, les bandes de conduction sont toutes vides. On observe comme dit auparavant, que le niveau de Fermi est situé dans le gap. Le gap de ce composé est de l'ordre de 6 eV. Schématiquement, on peut représenter la structure de bandes par des blocs, noir pour les bandes remplies, blancs pour les bandes vides (Figure I.2 à droite).

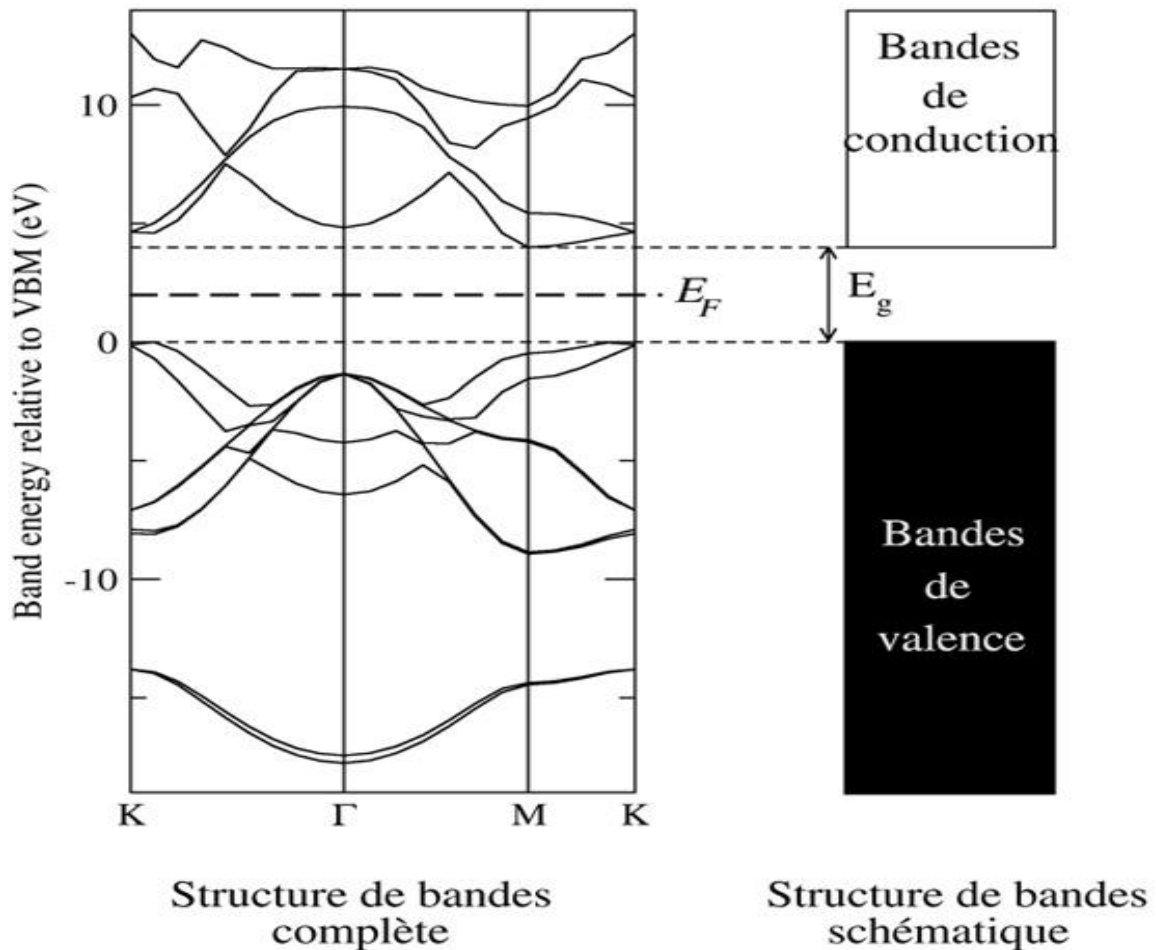


Figure I.2 Structure de bandes électroniques du nitrure de bore hexagonal [2]

I.2.2 Les métaux

Les métaux sont caractérisés par un gap nul, les dernières bandes d'énergie ne sont donc jamais pleines. Par exemple, il peut y avoir un déficit d'électron en dessous du gap, laissant les électrons inférieurs libres de circuler, ou bien il peut exister des électrons sur les premières bandes d'énergie au-dessus du gap. Ces électrons, dits quasi-libres, permettent la conduction du courant. Si on chauffe un métal, les électrons vont se bousculer dans les bandes supérieures, et ils vont alors moins bien circuler à cause des différentes collisions entre eux cela est dû à l'effet Joule. De fait : lorsqu'on chauffe un métal, il conduit moins bien le courant. La figure I.3 donne la structure de bande d'un métal (lithium). Ici l'origine des énergies est située en un point arbitraire, seules les énergies relatives ont donc une réelle signification physique. Le niveau de Fermi est représenté par la ligne horizontale (à environ -2,5 eV) ; on voit clairement qu'il est situé dans un quasi-continuum de bandes, les électrons peuvent donc aisément passer à des niveaux supérieurs et conduire le courant. [2]

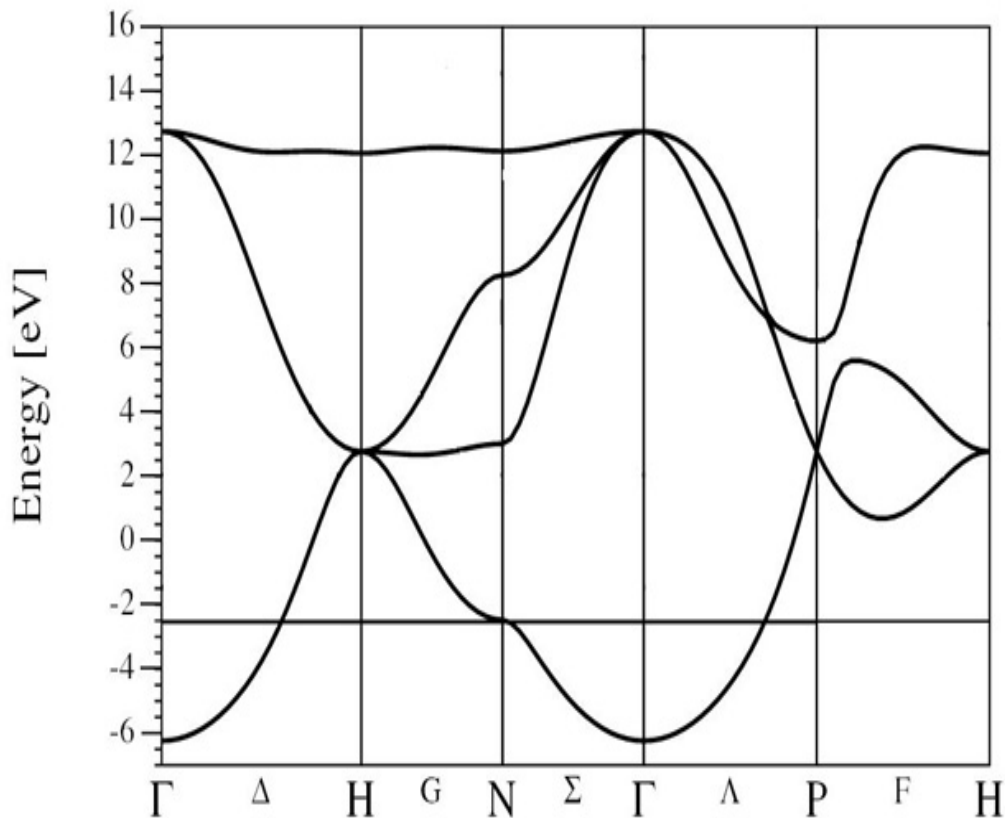


Figure I.3 Structure de bandes électronique du lithium [1]

I.2.3 Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau ayant les caractéristiques électriques d'un isolant, la bande de conduction est vide, mais l'espace reste relativement faible pour avoir une forte possibilité de transition d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction: ce qui contribue à la création d'un faible courant électrique. [3] Cela nous emmène à dire que la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants. Il peut être soit pur, il est dit dans ce cas « intrinsèque », soit dopé par des impuretés, ce qui permet le contrôle de sa conductivité, il est appelé alors « extrinsèque ». [4] On distingue deux principaux types de semi-conducteurs : Un semi-conducteur intrinsèque et Un semi-conducteur extrinsèque.

❖ Semi-conducteur intrinsèque

Le terme semi-conducteur intrinsèque est utilisé lorsque le matériau est pur, c'est-à-dire qu'il ne contient pas d'impuretés chimiques ou défauts de structure. Le comportement électrique du matériau dépend donc uniquement de sa structure.

❖ Semi-conducteurs extrinsèques

L'introduction de certaines impuretés dans un matériau semi-conducteur intrinsèque conduit à

une modification du nombre de ses porteurs libres [3]. Par conséquent, un semi-conducteur extrinsèque c'est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (transistors, diodes, circuits intégrés, etc.) et des dispositifs optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc.)

Il existe deux types de semi-conducteurs : semi-conducteurs à gap direct, et semi-conducteurs à gap indirect.

I.2.4 Gap direct et gap indirect

On dit gap direct, quand le maximum de bande de valence et le minimum de bande de conduction se trouvent sur le même vecteur d'onde k . Dans le cas où les bandes de conduction et de valence sont décalées l'une par rapport à l'autre, on parle de gap indirect. L'avantage d'un gap direct est que les matériaux ayant cette caractéristique sont plus utilisés dans les dispositifs optiques, les transitions étant directes. Ce n'est pas le cas pour l'écart indirect. Par conséquent, les matériaux avec un gap indirect ne conviennent pas bien aux dispositifs optiques (Ex. Silicium) (Figure I.4).

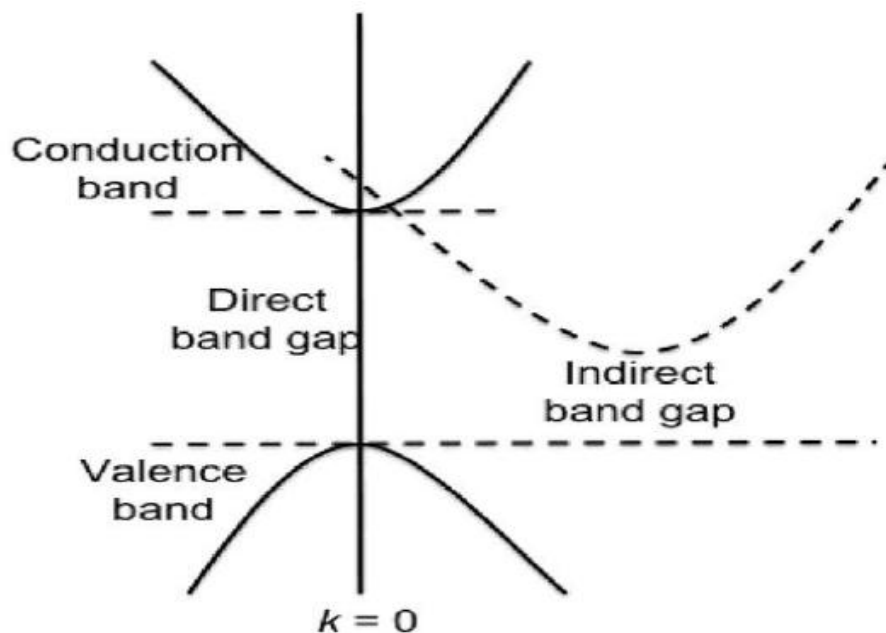


Figure I.4 Représentation schématique d'un semi-conducteur à gap direct et d'un semi-conducteur à gap indirect

I.3 Métaux de transitions

I.3.1 Définition des métaux de transition

Les éléments de transition sont des éléments dont l'état atomique comporte une couche d ((métaux de transition) ou f (lanthanides, actinides) partiellement remplie.

Les éléments chimiques du numéro atomique 21 à 30, 39 à 48 et 71 à 80 sont généralement appelés métaux de transition.

Le nom « métaux de transition » provient de leurs positions dans le tableau périodique des éléments, ces métaux sont chimiquement définis comme étant « Les éléments qui forment au moins un ion avec une sous-couche d partiellement remplie ».

Il y a donc trois différentes séries de métaux de transition. La première contient les métaux les plus utilisés. Ces éléments forment des liaisons par l'intermédiaire de leurs électrons de valence dans les orbitales s et d, À partir de 6 électrons dans les orbitaux d, des doublets d'électron commencent à se former, réduisant leur capacité à former des liaisons. [2]

Tableau I.1 : les trois différentes séries de métaux de transition.

<i>Série 1</i>	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
<i>Série 2</i>	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
<i>Série 3</i>	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

I.3.2 Caractéristiques générales des métaux de transition

Les métaux de transition ont des propriétés importantes pour la construction, l'industrie et la vie quotidienne :

- Ils sont beaucoup plus rigides.
- Ces métaux sont rarement utilisés sous forme pure.
- Ils peuvent former des alliages entre eux.
- Ils sont de bons conducteurs thermiques et électriques.

Les matériaux de structure perovskite ont fait et font toujours l'objet d'études diverses et variées. Cet intérêt provient du fait que les solides pérovskites possèdent une structure cristalline relativement simple qui procure de nombreuses propriétés électriques, magnétiques, piézo-électriques, optiques, catalytiques et de magnétorésistance [5]. Selon leurs composition et structure, ces matériaux peuvent avoir un comportement isolant, ou semi-conducteur à basse température et supraconducteur à des températures relativement élevées [6]

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, et son nom fait référence à un célèbre minéralogiste russe: Lev Aleksevich von Pérovski. Initialement, ce matériau était du titanate de calcium CaTiO_3 , un minéral précieux ayant une structure cubique simple.

Cependant, le terme pérovskite désigne aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique de formule globale ABX_3 , où A désigne le plus gros cation, B le plus petit cation et X l'anion, ce dernier pouvant être un oxyde, du fluorure et, dans quelques cas, du chlorure, du bromure, de l'iodure, du sulfure ou un hydruure.

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de pérovskites (ABO_3) pour obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes et les capteurs chimiques. L'intérêt porté à ces oxydes résulte dans la facilité de modifier la nature des cations A et B présents dans la structure, entraînant un changement des propriétés intrinsèques du matériau, laissant ainsi la porte ouverte à une palette de propriétés physiques variant en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B (figure I.1). On retrouve ainsi des propriétés telles que la ferroélectricité ($BaTiO_3$), l'antiferroélectricité ($PbZrO_3$), le magnétisme ($LaMnO_3$, $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$) le ferromagnétisme ($YTiO_3$), l'antiferromagnétisme ($LaTiO_3$), la supraconductivité ($SrTiO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$), etc [7,8]. De plus, leurs faibles différences structurales et leurs propriétés extrêmement variées permettraient, en les associant par épitaxie, leur conférer un champ d'applications potentiellement plus large que celui des semi-conducteurs classiques.

Les doubles pérovskites sont demi-métalliques (HM : half-metallic): Ils sont métalliques pour une direction de spin et agissent comme un isolant pour l'autre sens de rotation du spin [9-14]. Récemment les pérovskites de manganèse ont connu un regain d'intérêt, avec les nouvelles découvertes telles que la magnéto-résistance géante dite « Colossal » (CMR) en 1999 [6]. En fait, la propriété HM est considérée comme étroitement liée aux phénomènes CMR observés dans divers matériaux, comme dans A_2FeMoO_6 (A = Ca, Sr et Ba) [15], les manganites multiferroïques $REMnO_3$ ont attiré une grande attention des scientifiques en raison de leurs manifestations de couplage intéressante et significative entre les paramètres d'ordre électrique et magnétique [16-20].

I.4 Les oxydes pérovskite de type ABO_3

I.4.1 Structure cristalline

La structure générale d'un oxyde de pérovskite ABO_3 est décrite par une maille cubique appartenant au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Elle est caractérisée par l'association de gros cations A (alcalins, alcalino-terreux ou terres rares) et de moins gros cations B (métaux de transitions), respectivement situés au centre de la cavité formée par huit octaèdres d'oxygènes et au centre de chaque octaèdre d'oxygènes (figure I.5). Suivant la direction (100), il y a

alternance des plans AO et BO₂. La quasi-totalité des éléments du tableau de Mendeleïev peuvent prendre place au sein de cette structure.

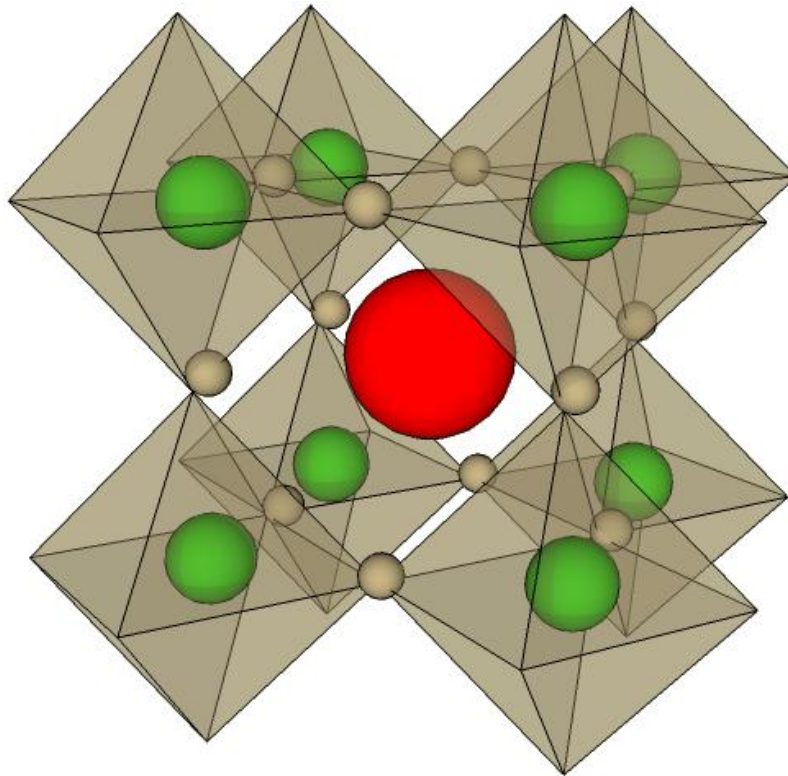


Figure I.5 Maille élémentaire de la structure oxyde de pérovskite ABO₃

I.4.2 La structure électronique

Les propriétés électroniques peuvent être représentées par un diagramme de bandes d'énergies, établi à partir des niveaux atomiques des éléments composant le solide. Ce diagramme comprend une bande de valence et une bande de conduction séparée par un espace (gap) représentant l'espace d'énergie entre les niveaux supérieur et inférieur des deux bandes. L'occupation par les électrons de ces bandes et l'énergie de gap définira le comportement du solide: isolant, métal ou semi-conducteur. Les oxydes pérovskites ABO₃ peuvent être considérés comme la combinaison de deux oxydes : Oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et oxyde d'un élément de transition à caractère plus covalent (le cation B). Le plus souvent, le diagramme de bande est celui de l'oxyde de l'élément de transition. Il regroupe les électrons des couches supérieures d'oxygène et de l'élément de transition. Ce dernier, en vertu de son nombre d'électrons, a une couche électronique supérieure d composée de 5 orbitales (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2) tandis que les oxygènes possèdent une couche électronique supérieure 2p composée de 3 orbitales (P_x , P_y , P_z) (figure I.6).

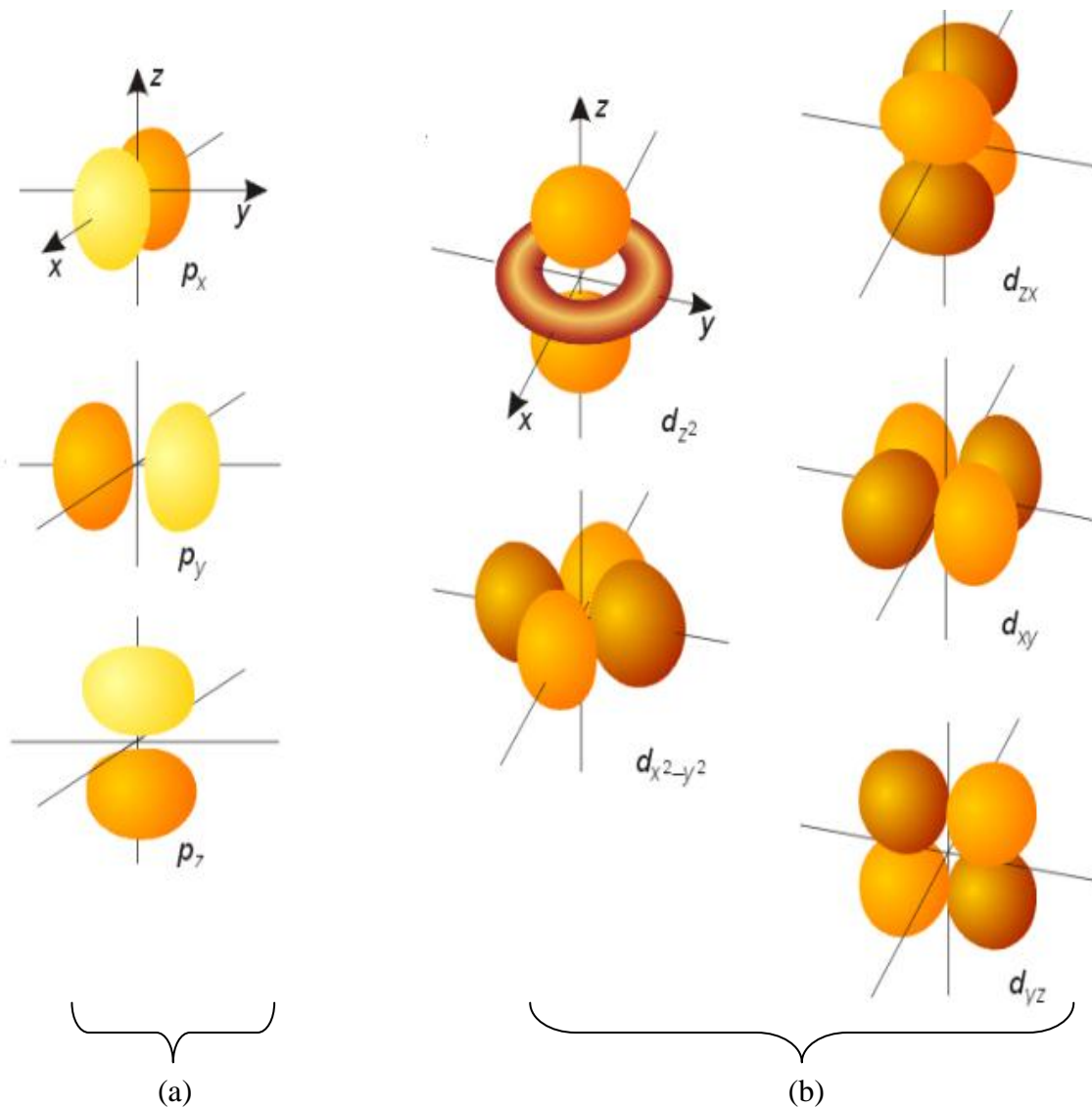


Figure I.6 (a) les trois orbitales de la couche p de l'oxygène, (b) les cinq orbitales de la couche d de l'élément de transition.

I.4.3 La valence des cations A et B

Dans la structure ABO_3 , les cations A et B peuvent perdre des électrons en faveur de l'oxygène, afin de remplir sa couche électronique $2p$, mais la charge globale de la structure reste zéro. Ainsi, la somme de la valence des cations A et B doit être 6 pour compenser celui des trois atomes d'oxygène (-6) qui reste fixe. L'état de valence des cations A et B peut varier d'une pérovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, pour les configurations suivantes: $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$ ($KNbO_3$), $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ ($SrTiO_3$), $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$ ($LaTiO_3$).

Il faut noter que cette représentation de 6 électrons localisés sur les atomes d'oxygènes et 6 trous sur les cations est très simplifiée ; En effet les charges sont plutôt divisées sur l'ensemble de la structure et redistribuée dans le système. [21, 22]

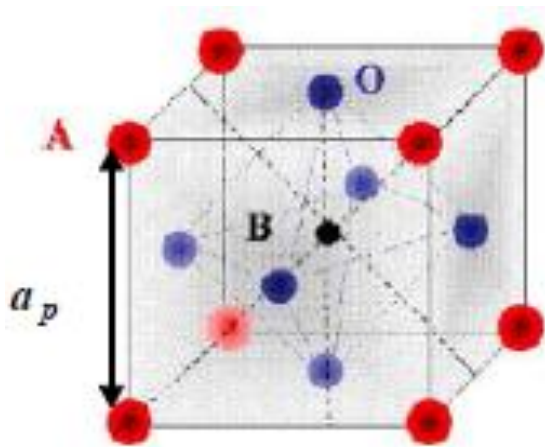
I.5 Cristallochimie des oxydes à structure pérovskite

En général, les pérovskites cristallisent dans la structure orthorhombique, mais de nombreuses études ont représentés la structure cubique [23-30].

En réalité, la structure des oxydes pérovskites change en fonction de la pression ou de la température, ainsi que leur résistivité électrique diminue lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Un grand nombre de matériaux pérovskites présentent plusieurs modifications polymorphes. Certains d'entre eux sont très importants en par rapport à ces propriétés physiques et leurs applications.

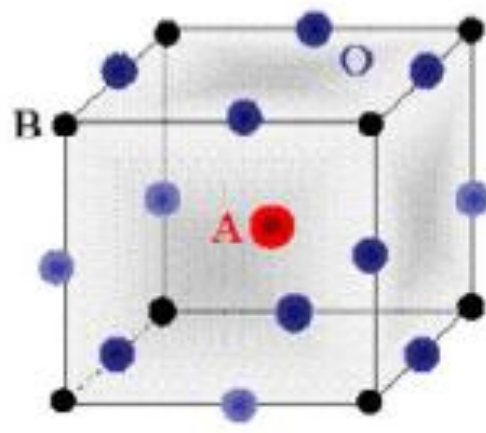
I.5.1 Pérovskite idéale

La maille élémentaire d'un oxyde de pérovskite contient une seule molécule de ABO_3 où A le cation de grand rayon possède un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et le cation de rayon plus faible et de charge plus importante B possède quant à lui un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), et O est l'ion oxygène. La structure de pérovskite idéal est décrit par un groupe spatial cubique maille Pm3m où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B du centre et des atomes d'oxygène O le centre des faces (figure I.7.a).



Origine site A

Figure I.7.a Maille cubique simple de pérovskite ABO_3 (origine en A)



Origine site B

Figure I.7.b Maille cubique simple de pérovskite ABO_3 (origine en B)

D'après les travaux de Galasso [31- 32], deux types des oxydes pérovskites peuvent exister suivant l'occupation des sites A et B on distingue :

- Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les pérovskites simples: $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KnbO_3$...etc.

- Les structures dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux atomes différents : Elles constituent les pérovskites complexes: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$, $\text{PbCo}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_3$, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

- Il existe également des pérovskites à double et quadruple de structure AABBO_6 ou $\text{A}_2\text{A}_2\text{B}_2\text{B}_2\text{O}_{11}$

Les phases idéales de type pérovskite de symétrie $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ sont non polaires. Les phases polaires appartiennent à des systèmes de faible symétrie. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique ou même rhomboédrique en raison d'une très faible déformation correspondant à une colonie de l'octaèdre d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit dans certaines directions préférées par les éléments de symétrie de nouveau système cristallin (Figure I.8), à savoir:

- Selon les 3 axes de l'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique;
- Selon les 6 axes de l'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique,
- Selon les 4 axes de l'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

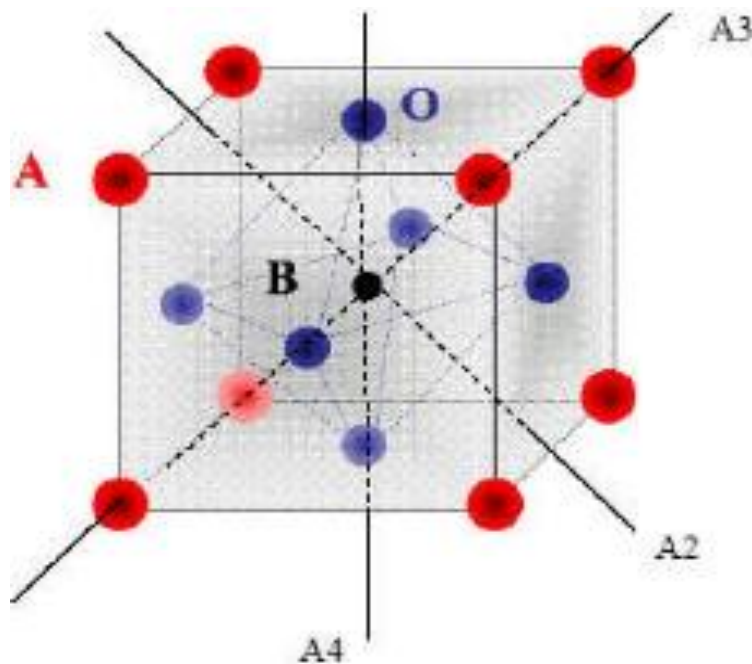


Figure I.8 Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O.

Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubooctaédrique. La

distance A-O est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A.

I.5.2 Pérovskite tétragonale

Le meilleur exemple connu de pérovskite tétragonale est probablement la forme de BaTiO_3 ferroélectrique à température ambiante, avec les paramètres de maille $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné par quatre oxygènes à $2,80 \text{ \AA}$, $2,83 \text{ \AA}$ quatre à quatre et à $2,88 \text{ \AA}$. Dans l'isotope PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 , cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [33]

I.5.3 Pérovskite rhomboédrique

Dans plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 .

LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes [34] se transformant à une autre phase rhomboédrique (R3c à R3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change de 60.4° à 60° .

I.5.4 Pérovskite orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2} a'$ et $c \sim 2a'$ [35].

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 . [36]

I.5.5 Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$. [37]

I.5.6 Polymorphisme

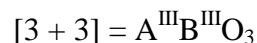
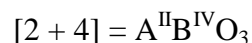
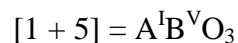
Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température.

I.6 Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$, $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$, $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$, $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_9$, etc.

D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres qu' ABO_3 peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés.

I.7 Les conditions de stabilité d'une structure pérovskite

La structure pérovskite cubique de symétrie dans le cas idéal est déformée et présente des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques. Si on évalue les mécanismes responsables de ces déformations, On trouve:

- Déformations des octaèdres (BO_6).
- Déplacements des cations (B) dans les octaèdres.

- Inclinaison des octaèdres.

Les deux premiers sont la conséquence des instabilités électroniques telle que la distorsion de Jahn-Teller pour laquelle la déformation de la structure peut être due à la compression des octaèdres BO_6 [38,39].

Le troisième peut être réalisé par inclinaison (*tilting* en anglais) des octaèdres MnO_6 reliés par le sommet. Ce type de distorsion est observée lorsque le noyau du cation A est faible [6].

C'est pour cela que la stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs : Le facteur de tolérance « t », et le facteur ionicité des liaisons anions-cations.

I.7.1 Facteur de tolérance « t »

La taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille de pérovskite stable et pour l'existence ou non de distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. Considérons le maillage pérovskite idéal (cubique) présentée sur la figure I.9. Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle d'isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses), la longueur du côté est $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$ (r est le rayon de chaque ion). On peut alors écrire:

$$2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2, \text{ Soit } \sqrt{2}(r_B + r_O) = (r_A + r_O)$$

Le rapport $t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$ vaut 1 pour la structure cubique.

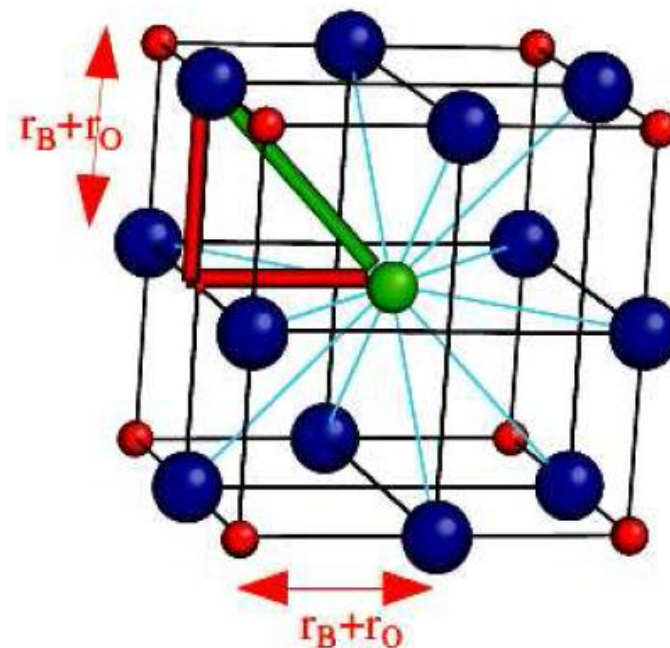


Figure I.9 Maille cubique de pérovskite simple ABO_3

Goldschmidt en 1927 [40] a défini ainsi un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance « t » (facteur de Goldschmidt), qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite cubique comme

$$t = \frac{(r_A + r_o)}{\sqrt{2}(r_B + r_o)} \quad \text{Ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}}$$

Avec :

d_{A-O} et d_{B-O} : les distances cation-oxygène.

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport sa valeur idéale. Selon la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs structures, regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [41].

$t < 0.75$ ilménite	0.75 < t < 1.06 Pérovskite			$t > 1.06$ hexagonal
	0.75 < t < 0.95 Distorsion orthorhombique	0.96 < t < 0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99 < t < 1.06 Distorsion cubique	

I.7.2 L'ionicité des liaisons anions-cations

Le deuxième paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité des liaisons anion-cation. Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling [42] :

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2}$$

Ou χ_{A-O} et χ_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique.

Les pérovskites à base de plomb de types covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO_3 [36].

I.8 Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu générale sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire [43].

I.8.1 Description des défauts dans les cristaux

En cristallographie, les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation des cristaux qui ne concernent que des nœuds isolés.

I.8.2 Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montres sur la figure I.10 :

- **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- **Interstitial** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nome solution solide interstitielle.
- **Substitution** : La présence d'un atome étranger a la place d'un atome du réseau se nome solution solide de substitution.
- **Défaut de charge électrique** : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron) que les autre sites du même type.
- **Défauts d'anti-site** : Si le cristal est un cristal ordonne, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'anti-site, c'est-à-dire des atomes qui se trouvent bien a un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique

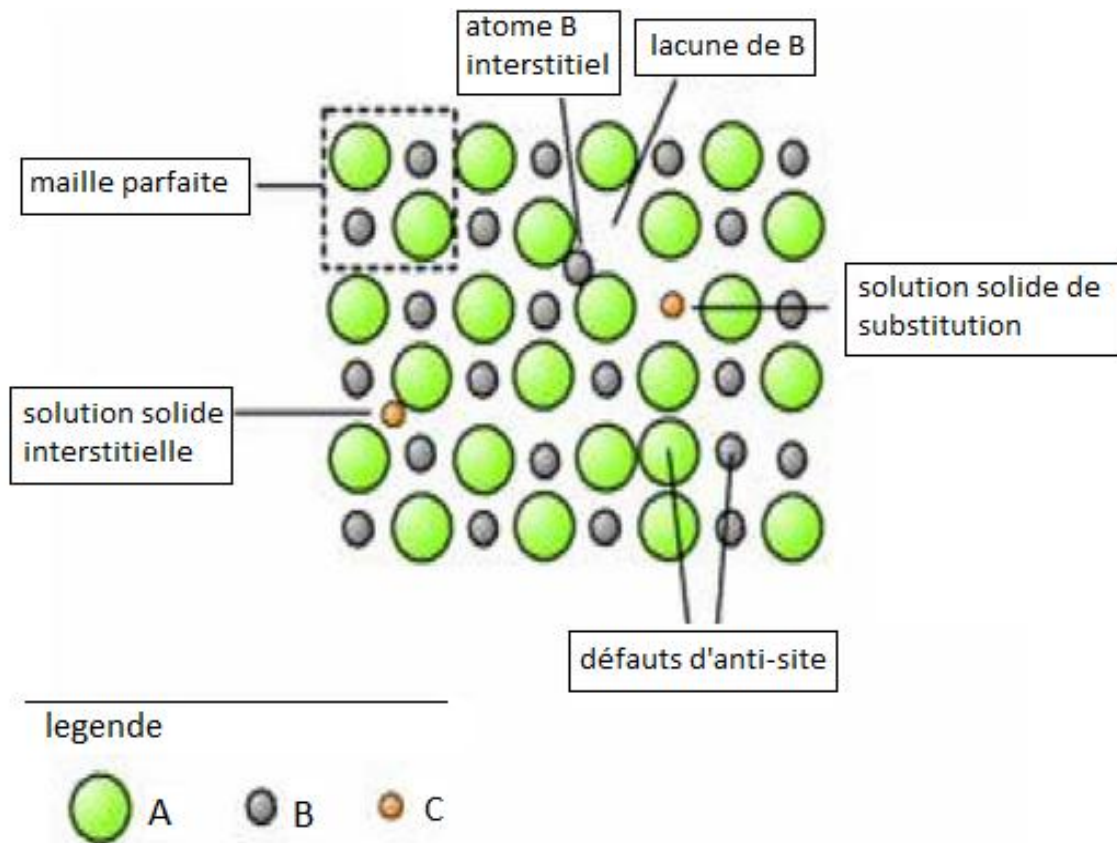


Figure I.10 Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB

I.8.3 Association des défauts ponctuels

- **Défaut de Schottky** : Représente une association d'une lacune anionique et une lacune cationique dans les cristaux ioniques (figure I.11).

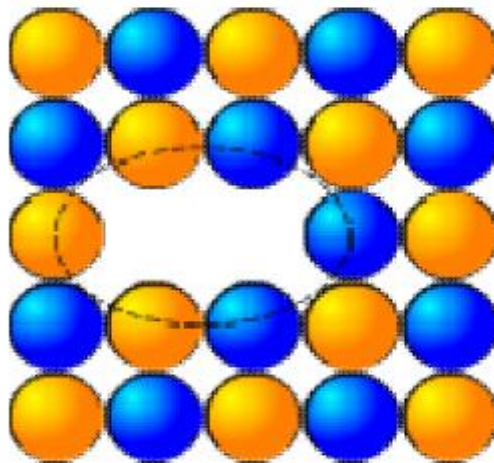


Figure I.11 Un défaut de Schottky (lacune)

- **Défaut de Frenkel** : Un atome sort de sa position normale et devient interstitiel. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, parce qu'ils sont plus petits que les anions.

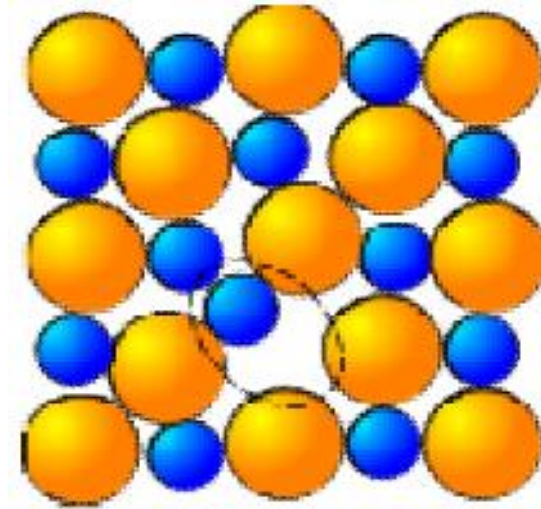


Figure I.12 Un défaut de Frenkel

I.8.4 Mécanisme de la diffusion des défauts

Les atomes sont tout le temps en train de s'agiter sur place. Lorsque la température devient importante, les atomes bougent suffisamment pour pouvoir sortir de leur position et se déplacent, ce phénomène est appelé diffusion.

- **Mécanisme lacunaire**: Si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Il y a conservation de lacunes : on parle de migration de la lacune et/ou de migration de l'atome, mais les comportements ne sont pas identiques.
- **Mécanisme interstitiel** : Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution interstitielle. Une variante de ce mécanisme est possible, si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect.

I.9 Magnétisme des solides

Le remplissage des électrons se déroule selon les règles Hund, c'est-à-dire lorsque les électrons peuvent occuper orbitales de la même énergie de différentes manières distinctes, l'état d'énergie la plus basse est celle où le plus grand nombre de tours parallèles (apparié Électrons).

Le magnétisme est dû aux électrons non appariés des couches localisées partiellement remplies d ou f (métaux de transition et terres rares). Le moment magnétique atomique vient alors de:

- De la contribution orbitale de moment magnétique due à la rotation des électrons autour du noyau $\vec{\mu}_L$.
- De la contribution de moment magnétique de spin $\vec{\mu}_S$.

Le couplage entre les spins et la structure du cristal déterminera le type d'état magnétique. Selon l'alignement des spins, trois types d'état magnétique peuvent être distingués.

- **Le ferromagnétisme** : tous les spins sont alignés dans une même direction l'aimantation macroscopique résultante étant non nulle.
- **L'antiferromagnétisme** : les spins sont repartis dans deux groupes alignés dans des directions antiparallèles, l'aimantation macroscopique résultante étant nulle.
- **Le ferrimagnétisme** : les spins sont repartis dans deux sous-réseaux alignés dans des directions antiparallèles mais n'ont pas la même valeur. L'aimantation macroscopique résultante étant non nulle.

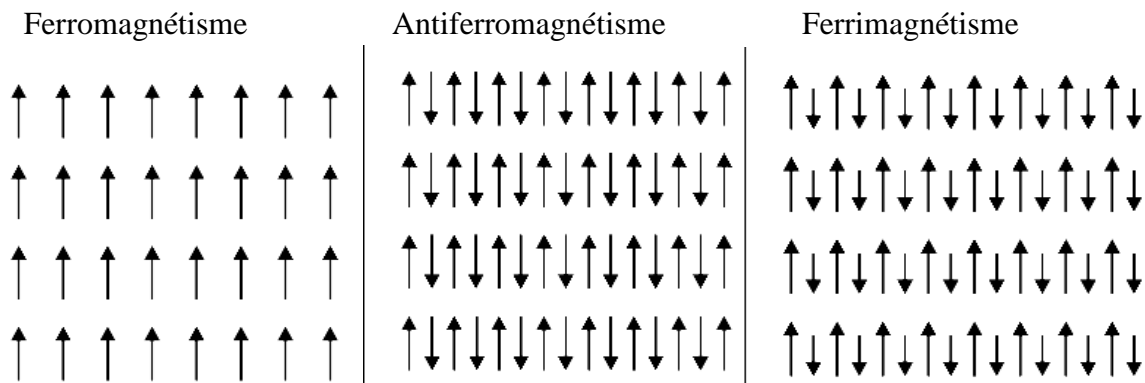


Figure I.13 Différents états magnétiques de la matière

Le moment magnétique est exprimé en magnétons de BOHR dont la valeur est :

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9,87 \cdot 10^{-24} Am^2$$

Avec :

h : la constante de Planck.

e : la charge de l'électron.

m : la masse de l'électron.

I.10 Classes et applications des oxydes pérovskites

A partir de leurs propriétés, on peut les regrouper de la manière suivante [44], [45] [46-50]:

I.10.1 Les oxydes ferroélectriques

Dont le premier représentant, BaTiO₃ fut découvert en 1945. Applications:

Mémoires non volatiles

Mémoires à accès aléatoire (DRAM)

Doubleurs de fréquences (utilisant les propriétés optiques non linéaires de ces matériaux).

I.10.2 Les oxydes supraconducteurs

À haute température critique dont la compréhension représente encore un défi pour les physiciens de la matière condensée. En effet, le mécanisme à l'origine de la haute température critique est encore un sujet féroce ment débattu. Malgré les grands espoirs fondés sur les possibilités d'application de ces matériaux, ce n'est que récemment que les critères requis pour le démarrage d'une utilisation industrielle ont pu être remplis.

I.10.3 Les oxydes magnétiques

Principalement à base de Mn qui ont récemment montre une magnétorésistance colossale.

Diverses applications de cette propriété étonnante sont envisagées, en rapport principalement avec les technologies de stockage magnétique.

I.10.4 Les oxydes piézoélectriques

La piézoélectricité est la propriété de certains corps de se polariser électriquement (générer un champ ou un potentiel électrique) sous l'action d'une contrainte mécanique. Inversement, les matériaux peuvent se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique. La première étude de l'effet piézoélectrique a été réalisée par Pierre et Paul-Jacques Curie en 1880. De nombreux matériaux pérovskites sont piézoélectriques, par exemple, KNbO₃, LiNbO₃,

LiTaO₃, PbZr_xTi_{1-x}O₃ (PZT)... Les matériaux PZT sont les composés les plus largement utilisées dans l'industrie (Capteur de pression, dispositif à ondes acoustiques de surface, horloges, injecteur à commande piézoélectrique en automobile, nano-manipulateur).

I.10.5 Les oxyde pyroélectriques

La pyroélectricité est la capacité d'un matériau de générer une tension électrique lorsqu'il est chauffé ou refroidi. de nombreux oxydes pérovskites sont pyroélectriques par exemple LiTaO₃

Ba_xSr_{1-x}TiO₃, PbTiO₃ Les principales applications sont les pyrodétecteurs, générateur pyroélectrique.

I.10.6 Les oxydes électro-optiques

L'effet électro-optique de certains matériaux pérovskites se traduit par la modification de la propagation d'une onde électromagnétique dans le matériau, les effets électro-optiques sont

intensivement étudiés sur les matériaux ((Pb, La)(Zr, Ti)O₃). Cet effet est appliqué aux dispositifs de guide d'ondes, micro-miroir déformable, doubleur de fréquence.

I.11 Les méthodes de synthèse des pérovskites

La littérature décrit plusieurs méthodes pour la synthèse des oxydes mixtes à structure Pérovskite comme la réaction à l'état solide, la mécanosynthèse, la synthèse par combustion, la méthode sol-gel, la synthèse par co-précipitation, la méthode hydrothermale, etc... [51]

Nous nous intéressons aux plus courantes, en donnant quelques exemples de techniques utilisées pour former des solides (pérovskites) dont les propriétés sont particulièrement intéressantes, on peut les classer en deux types:

- Synthèse par voie sèche (méthode céramique).
- Synthèse par voie humide.

I.11.1 Synthèse par réaction à l'état solide

La synthèse des oxydes (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont intimement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier.

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. La température retenue avoisine, en général 1000°C. L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à maîtriser en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires.

[51]

a) Matières premières

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 µm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

b) Mélange, Broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction.

c) Calcination

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

d) Rebroyage

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées. [52]

e) Problèmes rencontrés

Un certain nombre de contraintes liées à cette technique peuvent se produire, ils sont répertoriés dans le tableau suivant:

Tableau I.3 : problèmes et causes liés à la méthode céramique. [52]

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace.
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique.

I.11.2 Synthèse par voie humide (solution)

La méthode humide permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres et des précurseurs avec, autre avantages, l'accentuation de :

- l'homogénéité.
- l'uniformité de la forme des particules.

La méthode humide inclut : co-décomposition, processus sol-gel, co-précipitation, vaporisation de la glace, pulvérisation et pyrolyse. [53]

I.11.2.1 Procédé sol-gel

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (le sol) polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (le gel). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Cette technique présente plusieurs avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques. Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux.

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultra poreux) très variées peuvent être préparés.

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique, l'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores, ...

Au cours du processus sol gel se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans le matériau final et selon leur degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

- Le sol qui est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.
- Le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol, qui augmentait avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique.
- Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel selon les conditions du séchage).
- Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures.

Les précurseurs utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle ($-C_jH_{2j+1}$). [54]

I.11.2.2 Co-précipitation

La co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M' un métal de transition).

Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. La chaleur active la co-précipitation et le pH du milieu réactionnel a une grande importance pour la majorité des réactions de co-précipitation puisqu'il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité. Cette dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de la synthèse.

La méthode de co-précipitation a montré quelques limites d'utilisation. La contrainte majeure que présente la méthode consiste en la conservation de la stœchiométrie M'/M.

I.11.2.3 Hydrothermales

La méthode hydrothermale consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos, un autoclave. Dans ces derniers, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-

dessus du point d'ébullition normal et la pression dépasse la pression atmosphérique. Les conditions hydrothermales se sont produites dans la nature et de nombreux minéraux, dont les zéolithes naturelles, ont été formées ainsi. Les émeraudes synthétiques sont obtenues sous les conditions hydrothermales. L'utilisation de plus basses températures est l'un des avantages de cette méthode [53].

Références bibliographiques

- [1] O. Peschel, I. Schnell, G. Czycholl, « *Ab initio many-body treatment of the electronic structure of metals* »: Eur. Phys. J. B, vol.47, pp.369-378.
- [2] D. Trari, « Propriétés Electroniques du YVO_3 , CaVO_3 , Et Leur Composé $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ », Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen (2010).
- [3] W. Benstaali, « Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition », thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de MOSTAGANEM (2014).
- [4] A. Abbad, « Etude et Caractérisation des Composés Binaires, Ternaires et Quaternaires à base de Zinc et de Gallium » thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [5] T. Wolfram, S. Ellialtioglu. « Electronic and optical properties of d-Band perovskites », Ann. Phys. 1.p, 315 (2006).
- [6] B. Bouadjemi, « modélisation des propriétés structurales et optoélectroniques des super réseaux à profil aléatoire et des perovskites type AMnO_3 (A : Pr, Nd, Ce...) », these de doctorat, université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2013).
- [7] D.M. Smyth, « Defects and Order in Perovskite-Related Oxides », Annu.Rev. Mater.Sci., 15, p. 329 (1985).
- [8] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, K. Siratori, « Electronic conduction unoxides ». Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [9] J.Cheng, Z.Q.Yang, Phys. status. solidi B243(6) 1151 (2006).
- [10] B.Gray, H. Lee, J. Liu, J.Chakhalian, W.Freeland, Appl.Phys.lett.97(013105) 1,(2010).
- [11] C.Q.Tang, Y.Zang, J. Dia, Solid state. Commun (2005).
- [12] H.Wu, Phys. Rev.B 64 ,125126,(2001)
- [13] D.D.Sarma. P.Mahadevan, T.Saha-Dasgupta, S. Ray, A. Kumar, Phys. Rev . Lett. 85- 2549 (2000).
- [14] H.T.Jeng, G.Y.Guo, Phys.Rev.B 67 (094438) 1 (2003).
- [15] W. E.Pickett, Phys.Rev.B 57(17)10613 (1998).
- [16] S. W. Cheong, M.Mostovoy, Nat Mater, 6 ,13(2007).

- [17] N.A. Spaldin, M. Fiebig, Science, 309,391(2005).
- [18] L. Jouvrey et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324,717,722 (2012)
- [19] A. Moure et al. Ceramics International 38- 1507,1513 (2012).
- [20] M. Pekala et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 335, 46-52 (2013).
- [21] M. Coey. « Charge-ordering in oxides», Nature, 430, p. 155 (2004).
- [22] A. Ohtomo, D.A. Muller, J.L. Grazul, H.Y. Hwang. « Artical charge modulation in Atomic-scale perovskite titante super lattices », Nature, 419, p.378, (2002).
- [23] R.M.Dreizler , J. daProvincia, « Density Functional Methods in Physics » ,Plenum,New York,(1985)
- [24] J.P.P Perdew, J.A.Chevary, S.H.Vosko, K.A.Jackson, D.J.Singh, C. Fiolhais, Phys.Rev.B 46, 6671 (1992).
- [25] J.P.P Perdew, J.A.Chevary, S.H.Vosko, K.A.Jackson, D.J.Singh, C. Fiolhais, Phys.Rev.B 48, 4978 (1993).
- [26] P.Bagno, O.Jepsen, O. Gunnarsson. Phys. Rev. B 40, 1989 (1997).
- [27] A.Becke, Phys.Rev.A 38 ,3098 (1988).
- [28] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerh of Phys.Rev.Lett.77, 3865(1996).
- [29] J. Perdew, Y. Wang. Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [30] S. Blundell, « Magnetism in condensed Matter ». Oxford University Press, Oxford (2004).
- [31] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [32] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A.J. Freeman, Phys. Rev.B 24, 864 (1981).
- [33] E.J. Baran ,P.J. Aymonino, An.Asoc.Quim.Argent. 56,11(1968).
- [34] P.M.Raccah , J.B.Goodenough, Phys.Rev. 155, 932 (1967).
- [35] S.Geller , E.A.Wood, ActaCrystallogr. 9, 563 (1956).
- [36] O.Mdller , R.Roy, «The Major Ternary Structural Families», Springer, New York (1974).
- [37] R. Kamel, « synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $La_{1-x}M_xCrO_3$ (M=Sr et Ce) », these de doctorat, Université Mentouri de Constantine (2008).
- [38] K. Schwarz, Solid State and Materials Science, 13, 211,(1987).

- [49] M. Weinert, E. Wimmer, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 26, 4571, (1982).
- [40] V.M. Goldschmidt « Geochemische Verteilungs gesetze der Element VII, VIII » (1927-1928).
- [41] J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross. Phys. Rev. B 68, 144431 (2003).
- [42] L. Pouling, « The nature of chemical bonds ». New York, Cornell University Press p.267 (1967).
- [43] T.R. Shroud, A. Halliyal, « Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors ». Am. Ceram. Soc. Bull, 66, 704 -711 (1987).
- [44] Y. LU, « nouveaux matériaux pour antennes miniatures agiles en fréquence : synthèse et caractérisation diélectrique de films minces oxynitrides ». Thèse de doctorat, Université de Rennes 1 (2012).
- [45] G. Teowee, J.T. Simpson, Tianji Zhao, M. Mansuripur, J.M. Boulton, D.R. Uhlmann, Microelectr. Eng. 29, 327 (1995).
- [46] M. B. Assouar, Thèse de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (2001).
- [47] F. Pigache, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (2005).
- [48] S. Marlière, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (2006).
- [49] C. Wang, Q.F. Fang, Z.G. Zhu, A.Q. Jiang, S.Y. Wang, B.L. Cheng, Z.H. Chen, Appl. Phys. Lett. 82, 2880 (2003).
- [50] J.G. Webster, « The measurement, instrumentation, and sensors handbook » 32 (1999).
- [51] C. PERCA, « Structure cristalline et magnétique de pérovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (où $\delta = 0$ et 0,5) » thèse doctorat, Université Paris XI (2005).
- [52] A. Aydi « Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M= Ba, Ca) » thèse doctorat, Université Bordeaux 1 (2005).
- [53] D. Boukechira, N. Boufroua. « Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte à base de Nickel de type : Pérovskite », Université de Jijel (2005).
- [54] V. I Maricela « HfO_2 et SrHfO_3 dopés terres rares : propriétés optiques et potentialités en scintillation » thèse doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon 1 (2005).

Chapitre II :

Méthodes du calcul et formalisme

II.1 Introduction

L'évolution de la technologie des ordinateurs a permis l'essor et le développement des techniques de chimie quantique avancées pour le calcul et la modélisation des propriétés physico-chimiques des matériaux. Selon l'approche adoptée, nous parlerons de méthodes empiriques, semi-empiriques ou *ab initio* (non empiriques).

L'objectif commun à toutes les techniques est de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système comprenant N atomes et N électrons. Il s'agit d'un problème multi-corps qui n'est résolu que moyennant un certain nombre d'approximations.

Dans ce troisième chapitre, nous allons exposer des principales méthodes de calcul existantes pour la simulation des propriétés de différents matériaux solides, ainsi que celle implémentée dans le logiciel que nous utilisons. Les avantages et inconvénients de chacune seront également présentés

II.2 Equation de Schrödinger

La mécanique classique est insuffisante pour expliquer les propriétés électroniques des particules constituant les différents solides. Il faut donc faire appel à la mécanique quantique qui fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante Ψ . Ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1] qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux.

L'équation de Schrödinger dans le cas stationnaire indépendante du temps peut s'écrire comme suit :

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

Où:

\hat{H} : est l'opérateur hamiltonien du système étudié,

Ψ : est la fonction propre du système,

E : représente l'énergie totale associée à ce même système.

L'opérateur Hamiltonien non relativiste total (traitement non relativiste de l'énergie cinétique) d'un cristal est la somme de cinq termes (opérateurs décrivant l'énergie cinétique T et l'ensemble des interactions coulombiennes V) [2]. Pour un système chimique donné, le hamiltonien total du système est un opérateur qui s'écrit sous la forme suivant :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} \quad \text{II.2}$$

Où

$$\hat{T}_n = \sum_{j=1}^{n'} \frac{\hat{p}_j^2}{2M_j} \text{ est l'énergie cinétique des noyaux.} \quad \text{II.3}$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{n''} \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} \text{ énergie cinétique des électrons.} \quad \text{II.4}$$

$$\hat{V}_{n-e} = \sum_{i=1}^{n''} \sum_{j=1}^{n'} \frac{Z_j e^2}{R_{ij}} \text{ énergie potentielle d'attraction électron- noyau.} \quad \text{II.5}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i=1}^{n''} \sum_{i'>i}^{n''} \frac{e^2}{r_{ii'}} \text{ énergie potentielle de répulsion électron-électron.} \quad \text{II.6}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \sum_{j=1}^{n'} \sum_{j'>j}^{n'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} \text{ est l'énergie potentielle de répulsion noyau -noyau.} \quad \text{II.7}$$

Les indices i et i' représentent les électrons (n''), j et j' représentent les noyaux (n'),

e : Charge de l'électron.

m : Masse de l'électron.

M : Masse du noyau.

$r_i, r_{i'}$ définissent les positions des électrons.

R_i, R_j définissent les positions des noyaux.

$Z_j, Z_{j'}$ sont les nombres atomiques des noyaux.

Il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes simples (ions hydrogénéoïdes), et d'étudier quelques unes de leurs propriétés, mais pour les atomes poly-électroniques cette équation va se compliquer d'avantage et devenir impossible à résoudre [3].

Pour résoudre l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction trois approximations s'imposent.

II.3 L'approximation de Born- Oppenheimer

L'approximation de Born- Oppenheimer [4], appelée aussi approximation adiabatique, permet d'étudier séparément les mouvements électroniques et nucléaires, en négligeant l'effet du déplacement des noyaux. Ceci est justifié par le fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons. De ce fait, l'énergie cinétique des noyaux est négligée et l'énergie de répulsion entre noyaux est considérée comme étant constante. Le hamiltonien du système ainsi obtenu s'écrit comme suit:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad \text{II.8}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer ne peut nous permettre de trouver une solution exacte de l'équation de Schrödinger pour des systèmes contenant deux électrons ou plus. D'autres approximations sont nécessaires [3].

II.4 L'approximation de Hartree

Cette approximation est introduite en 1928 par Hartree [5], elle consiste à chercher les fonctions d'onde sous forme de produit de spin-orbitales mono-électroniques supposées normalisées :

$$\Psi_i(\mathbf{r}_i) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad \text{II.9}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin [6].

II.5 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree a été généralisée par celle de Hartree et Fock (HF) [7] tenant compte de la corrélation entre les mouvements électroniques. La fonction d'onde est calculée par le déterminant de Slater construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli [8]. Sa forme est donnée par la relation (II.10).

Il est possible, dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant l'énergie à l'aide du principe variationnel. [6]

$$\Psi_i(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \dots & \Psi_{n_e}(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_{n_e}(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_1(n_e) & \Psi_2(n_e) & & \Psi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix} \quad \text{II.10}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$ est le facteur de normalisation.

La méthode Hartree-Fock ne permet pas de retrouver l'énergie exacte, car elle part du principe qu'un électron donné subit l'influence moyenne des électrons qui l'entourent. L'approximation conduit, cependant, à de bons résultats en physique moléculaire, et ne peut traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle reste difficile à appliquer.

II.6 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

Au cours de ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: *Density Functional Theory*) est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) [9-11]. Contrairement aux méthodes Hartree-Fock, les méthodes DFT permettent de traiter des systèmes de taille importante (plusieurs dizaines d'atomes). La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [12-13]. Dans leur modèle, les interactions

électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant que la densité électronique est homogène. Néanmoins, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree et Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac [11] a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

Ce n'est qu'en 1964 que la DFT a véritablement été développée en se basant sur les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [14, 15]. Cette dernière consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. Elle énonce que l'énergie de l'état fondamental non dégénéré d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique en remplacement à la formulation utilisant la fonction d'onde.

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [14] sont relatifs à tout système d'électrons, donc de type fermions, dans un champ externe $V_{ext}(\vec{r})$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

Théorème 1

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné.

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.11}$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie. Rappelons qu'une fonctionnelle est une application mathématique qui associe un nombre à une fonction.

Dans le cas d'un système composé de N électrons en interaction plongés dans le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + V_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.12}$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés dans une fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). Cette dernière contient la fonctionnelle de l'énergie cinétique électronique et la fonctionnelle de l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons, et est donnée comme suit:

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.13}$$

D'un autre côté, l'énergie potentielle d'interaction est exprimée en termes de densité électronique de l'état fondamental:

$$V_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad \text{II.14}$$

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie donnée par (II.12), est réécrite:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad \text{II.15}$$

Nous savons qu'à partir de la densité de l'état fondamental nous pouvons décrire toutes les propriétés de ce même état. La question qui se pose à présent est comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental. La réponse se trouve dans le théorème deux.

Théorème 2

Pour un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle; la densité ρ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental [16].

$$E[\rho_0] = \min E\rho(\mathbf{r}) \quad \text{II.16}$$

D'après les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à minimiser la fonctionnelle $E\rho(\mathbf{r})$ c'est-à-dire: $\frac{\partial E[E\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = 0$

Donc ces deux théorèmes offrent un cadre théorique permettant de percevoir la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ comme variable principale [16].

II.7 Les équations de Kohn -Sham

Les équations de Kohn et Sham [15], publiés en 1965, permettent de rendre la DFT un outil pratique, et constituent une méthode pratique pour obtenir la densité électronique de l'état fondamental. Ils ont introduit la notion de système fictif de N électrons sans interaction ayant la même densité d'électrons dans son état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ en tant que système d'électrons en interaction. L'intérêt provient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues. Ce choix de système de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger mono-électroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes : Ce sont les équations données par Kohn et Sham.

Pour résoudre une telle équation, nous introduisons la notion de potentiel effectif, tel que:

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.17}$$

Avec

$V_H = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$: est le potentiel de Hartree.

$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est le potentiel d'échange et corrélation donné par:

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad \text{II.18}$$

Dans équation (II.18) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui rassemble tout ce qui est inconnu dans le système, à savoir les effets des corrélations en raison de la nature quantique des électrons.

Le deuxième utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir φ_i .

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad \text{II.19}$$

Avec :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext} + V_H + V_{xc}$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions mono-électroniques φ_i [16]:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{II. 20}$$

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière auto-cohérente avec injection une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer la fonctionnelle correspondante à cette densité. Après résolution des équations de Kohn-Sham, les solutions φ_i sont réinjectées pour le calcul d'une nouvelle densité. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

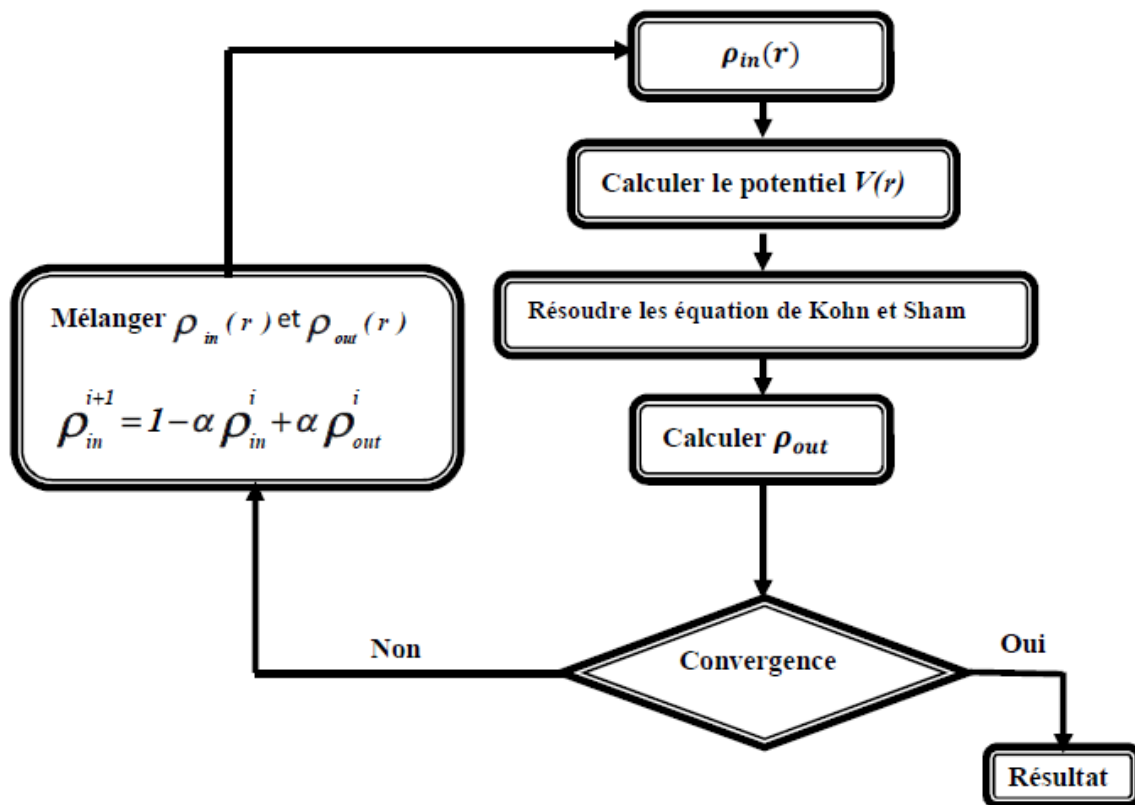


Figure II.1 Résolution des équations de Kohn et Sham: cycle auto-cohérent [16]

II.8 Fonctionnelle d'échange et corrélation

La Fonctionnelle d'échange et corrélation doit tenir compte, en plus du calcul auto-cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non-interactif du système réel [6].

En générale, la fonctionnelle d'échange-corrélation est écrite comme la somme d'une fonctionnelle d'échange et d'une fonctionnelle de corrélation par la relation suivante :

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = E_X[\rho(\mathbf{r})] + E_C[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II. 21}$$

Avec la fonctionnelle d'échange:

$$E_X[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1) \rho_X \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad \text{II. 22}$$

Et la fonctionnelle de corrélation:

$$E_C[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1) \rho_C \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad \text{II. 23}$$

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations, les plus utilisées parmi elles sont l'approximation de la densité locale (LDA: Local Density Approximation) et là l'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximation). Que nous traiterons dans ce qui suit.

II.9 Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

Au stade des équations de Kohn et Sham, la théorie de la DFT est une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement celle du système de N électrons en interaction.

Cependant, la DFT reste inapplicable tant qu'on n'a pas une formulation du potentiel d'échange et de corrélation. De ce fait, deux types d'approximations ont vu le jour: La LDA et la GGA, ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

II.9.1 Approximation de la Densité Locale LDA (*Local Density Approximation*)

Cette approximation a été développée pendant les années 1960-70 [14], [17], c'est sur elle que repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle consiste à considérer:

1- Que les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point distant de r .

2- Le gaz d'électrons de densité inhomogène comme localement homogène : ce qui revient à remplacer dans l'expression de l'énergie d'échange la densité $\rho(\mathbf{r})$ dans un gaz d'électrons inhomogène par $\rho = \text{constante}$ pour un gaz d'électrons homogène [2]. Cela suppose que la densité électronique varie lentement (variation négligeable) et peut être calculée à l'aide du gaz électronique homogène. On sait alors les expressions exactes avec une excellente approximation des termes de l'échange et la corrélation. L'énergie d'échange-corrélation peut s'écrire comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad \text{II.24}$$

Avec :

ε_{XC}^{LDA} : est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante ρ . Le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\mathbf{r})$, dans le cadre de la LDA

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta(\rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})])}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad \text{II.25}$$

La LDA est bien justifiée pour les solides. En effet, le modèle uniforme de gaz des électrons correspond suffisamment aux électrons de la bande de conduction d'un métal. Cette méthode fournit souvent de bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences). L'expérience a montré que, au contraire, il permet d'obtenir, dans de nombreux cas, une précision équivalente, mieux que l'approximation Hartree-Fock. Aujourd'hui, plusieurs potentiels d'échange de corrélation ont été mis au point pour la LDA. Parmi ces potentiels, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [18] est le plus largement utilisé.

II.9.2 Approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA)

La généralisation de la LDA est par la suite étendue à l'approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA: Local Spin Density Approximation). Dans le cas, une polarisation des spins est prise en compte. L'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas ($\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$) [19-20] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})] d^3r \quad \text{II.26}$$

L'équation d'onde pour les deux canaux de spins s'écrit :

$$[-\nabla^2 + V_{eff}^{\uparrow}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i^{\uparrow}] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{II.27}$$

$$[-\nabla^2 + V_{eff}^{\downarrow}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i^{\downarrow}] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{II.28}$$

Le potentiel effectif devient :

$$V_{eff}^{\downarrow}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{XC}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^{\downarrow}(\mathbf{r})} \quad \text{II.29}$$

$$V_{eff}^{\uparrow}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{XC}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^{\uparrow}(\mathbf{r})} \quad \text{II.30}$$

La LSDA partage des bonnes tendances chimiques, elle est appropriée pour les systèmes à distribution électronique homogène. Ceci est une bonne approximation pour les systèmes dont la densité électronique varie très lentement. Cependant, d'autres propriétés physiques restent mal estimées par cette approximation. Parmi les inconvénients de la LDA /LSDA, on peut citer:

- L'énergie de cohésion des solides est régulièrement sur estimée, cette erreur augmente proportionnellement avec la diminution de la taille du système [21].
- Les longueurs de liaison à l'équilibre sont constamment sous-estimées, et l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes [2].
- La sous-estimation des gaps pour les semi-conducteurs [2].
- La sur estimation des fréquences de vibration des petits systèmes [22-23].

II.9.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Le modèle du gaz uniforme d'électrons utilisé dans la LDA (et LSDA respectivement) utilise une densité électronique uniforme et homogène ; ce qui n'est pas le cas dans la plupart des systèmes atomiques ou moléculaires, car la forme réelle de la densité d'un gaz d'électron est inhomogène.

Des améliorations sont apportées par les fonctionnelles de type GGA, permettant, ainsi, la prise en considération progressive de l'état réel du système. Cette méthode consiste à rendre l'énergie d'échange-corrélation dépendante, non seulement de la densité électronique $\rho(r)$, mais également de son gradient $\nabla\rho(r)$: Une combinaison entre la densité locale et des termes dépendant de son gradient est introduite. En pratique, cette approche traite séparément la partie échange et la partie corrélation.

L'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme suit:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r)|\nabla\rho(r)] d^3r \quad \text{II.31}$$

$\epsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r)|\nabla\rho(r)]$ Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène.

L'avènement de fonctionnelles de type GGA est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT. Ces fonctionnelles sont multiples. Les plus répandues sont celles de A. D. Becke [24] pour l'échange, celles de J. P. Perdew [25,26], celles de Lee-Yang-Parr [27] pour la corrélation, ainsi que celles de Perdew et Wang [28, 29].

L'utilisation de la GGA permet d'accroître la précision des calculs par rapport à la LDA, plus spécialement, les paramètres de maille des cristaux et les énergies de cohésion. En revanche, en raison de son caractère local, l'amélioration n'est pas toujours systématique. La GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par les interactions de Van der Walls, liées à des corrélations de longue portée.

II.10 L'approximation DFT + U

Les systèmes fortement corrélés [30] contiennent un métal de transition ou des ions de terres rares dans leurs structures. Le phénomène de corrélation électronique provient des orbitales d ou f partiellement remplies. En raison que les approches L(S)DA et GGA, ne peuvent décrire correctement les systèmes corrélés, une amélioration a été apportée pour mieux les représenter, et améliorer ainsi les résultats. Cette correction a été désignée par LSDA+U (respectivement GGA+U). L'idée fondamentale consiste à rapprocher le système magnétique itinérant d'un système plus localisé (type Hubbard) en considérant les électrons d comme plutôt localisés, donc que les corrélations électroniques sont trop importantes pour être traitées dans le cadre strict de la LSDA et GGA [16]. Un terme additionnel au potentiel LSDA (respectivement GGA) pour chacune des orbitales d et f est ajouté en usant un paramètre adaptable qui est l'interaction de Coulomb U , afin d'obtenir le bon gap.

DFT+U introduit une correction d'énergie au fonctionnel standard DFT donnée par :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad \text{II.32}$$

Avec :

E^{DFT} : représente la contribution en énergie de la DFT standard (LSDA ou GGA),

E_{Hub} : est une correction de l'énergie d'interaction électron-électron

E_{dc} : est un terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans E^{DFT} et E_{Hub} .

L'évaluation de l'énergie avec (II.32) nécessite des expressions pour E_{Hub} et E_{dc} .

De nombreuses formules ont été proposées dans la littérature:

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{I,l,m,\sigma} \frac{(U_{II} - J_{II})}{2} (n_{IIm\sigma} - n_{IIm\sigma}^2) \quad \text{II.33}$$

Où :

$n_{IIm\sigma}$: sont les nombres d'occupation des orbitale de Kohn-Sham tel que le nombre total d'électrons pour un moment angulaire et un spin donnés qui sont localisée sur I est donné par:

$$N_{I\sigma} = \sum_m n_{IIm\sigma} \quad \text{II.34}$$

Le paramètre U_{II} décrit le sur coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I, tandis que le paramètre J_{II} correspond à une énergie d'échange.

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad \text{II.35}$$

II.11 La méthode mBJ (modified Becke-Johnson)

Cette méthode est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [31], [32] développé par Tran et Blaha [32] en 2009. Elle permet de calculer les gaps d'énergie des solides avec une meilleure précision et présente une efficacité importante par rapport aux approches d'approximation les plus souvent utilisées. Le calcul de base est effectué par l'un des calculs DFT usuels (DFT ou DFT U), puis une amélioration sera apportée par une modification de la fonctionnalité de Becke et Johnson:

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(\mathbf{r}) = V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad \text{II.36}$$

Où :

$\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$: est la densité de probabilité électronique.

$t_{\sigma}(\mathbf{r})$: est la densité de l'énergie cinétique.

$$\text{Avec :} \quad \rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{II.37}$$

$$\text{Et} \quad t_\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla^* \psi_{i,\sigma} \nabla^* \psi_{i,\sigma} \quad \text{II.38}$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$: est le potentiel d'échange de Becke-Roussel donné par la relation suivante:

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)}) \quad \text{II.39}$$

x_σ est déterminé d'après une équation non linéaire contenant ρ_σ , $\nabla\rho_\sigma$, $\nabla^2\rho_\sigma$ et t_σ .

b_σ est donnée par la relation

$$b_\sigma = [x_\sigma^3 e^{-x_\sigma} / 8\pi\rho_\sigma]^{1/3} \quad \text{II.40}$$

Tran et Blaha ont introduit un paramètre c afin de changer les coefficients relatifs aux deux termes du potentiel Becke-Johnson. Le potentiel modifié (TB-mBJ) devient :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(\mathbf{r}) = CV_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(\mathbf{r})}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}} \quad \text{II.41}$$

Le paramètre C est donné par la relation suivante :

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3\mathbf{r}' \right)^{1/2} \quad \text{II.42}$$

Où :

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

α , β sont deux paramètres indépendants dont les valeurs sont : $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023$ Bohr^{1/2}. Ces deux paramètres sont obtenus selon un ajustement aux résultats expérimentaux.

II.12 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Trouver une base raisonnable pour décrire les fonctions d'onde de Kohn et Sham est la principale difficulté rencontrée lorsqu'on veut appliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité aux calculs de structures électroniques dans les solides [3]. En se basant sur les propriétés de symétrie de translation inhérentes au solide périodique infini, Bloch [33] a supposé que celles-ci peuvent prendre la forme d'une fonction ayant la périodicité du réseau multipliée par une onde plane. En théorie, par conséquent, les ondes planes deviennent naturellement une base pour les fonctions d'onde dans le solide. Cependant, ils peuvent s'avérer insuffisants pour décrire les informations contenues dans la région proche des noyaux (par exemple, les excitations des états du cœur). Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour résoudre ce problème [34]. La première est la base APW (*Augmented Plane Wave*) introduite par Slater [35], qui a remarqué qu'au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes devraient être du genre « Muffin-Tin » (MT) (sphères), et similaires à ceux d'un atome : ils varient fortement mais ont une symétrie sphérique à l'intérieur de toute sphère MT de rayon R .

II.12.1 La méthode des ondes planes (APW)

Suivant l'approximation APW la cellule unitaire est divisée en deux régions:

1- Sphères appelés « Muffin-Tin » qui ne se chevauchent pas les uns les autres et qui sont centrés sur chaque atome α de rayon R_α .

2- Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure II.2), dans lesquelles deux catégories appropriées de fonctions bases sont utilisées :

- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
- Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

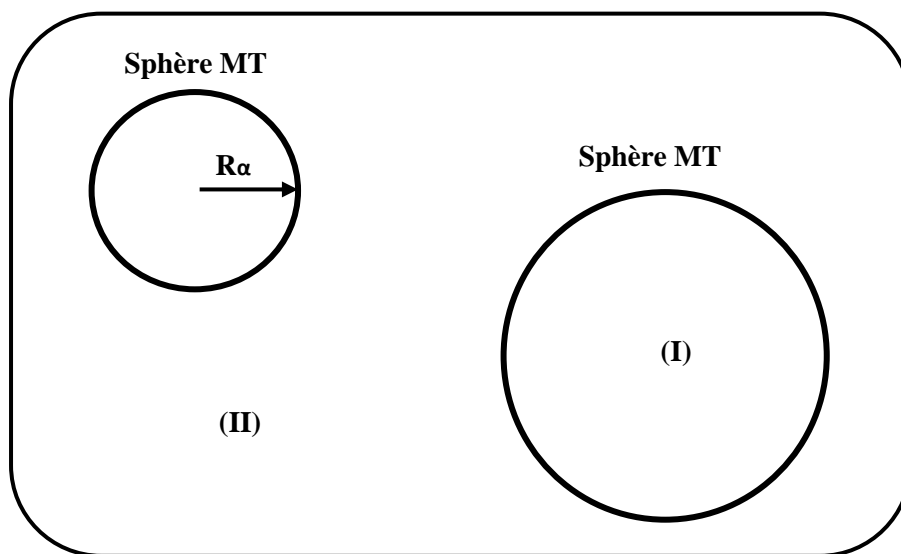


Figure II.2 Partition de l'espace par la méthode APW

A la base de ces données, la fonction d'onde $\Psi(r)$ s'écrit :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.43}$$

Ω : Représente le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} : Représentent les coefficients du développement en ondes planes et en harmoniques sphériques Y_{lm} .

K : Représente le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (BIZ).

G : Le vecteur du réseau réciproque.

La fonction $U_l(r)$ est une solution ordinaire de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale, elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) rU_l(r) = 0 \quad \text{II.44}$$

$V(r)$ est le potentiel Muffin-Tin et E_l est l'énergie de linéarisation [36].

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en précisant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. En ce qui concerne les fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Les coefficients A_{lm} sont déterminés de manière à garantir la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère « Muffin-Tin ». Pour ce faire, les coefficients A_{lm} doit être mis au point en fonction des coefficients C_G des ondes planes dans les régions interstitielles. On trouvera alors :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^* \quad \text{II.45}$$

$$j_l \text{ est la fonction de Bessel donnée par } j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad \text{II.46}$$

Les coefficients A_{lm} qui sont déterminés à partir des coefficients des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont les coefficients variationnels de la méthode APW.

Notez que l'équation (II.45) contient le terme $U_l(R_\alpha)$ dans le dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles $U_l(R_\alpha)$ disparaît à la limite de la sphère, d'où les coefficients divergent. Cela entraînera des difficultés numériques, on appelle cela le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus pénibles lorsque les bandes apparaissent près de l'asymptote. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [37] et Andersen [38].

II.12.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ [3], les fonctions U_l sont déterminées comme dans la méthode APW, et la fonction $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{II.47}$$

En cas non-relativiste, les fonctions radiales et leurs dérivées assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Ainsi, les fonctions d'onde augmentée deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.48}$$

B_{lm} : sont des coefficients qui correspondent à la fonction $U_l(r)$.

Si on veut faire une comparaison entre les deux méthodes APW et LAPW on peut mentionner les points suivants:

- L'énergie des bandes au point k dans la méthode LAPW est obtenue avec une diagonale unique alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Dans la méthode APW, le problème d'asymptote est résolu par l'addition de la dérivée de la fonction radiale qui assure le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.

II.12.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [39] a été additionnée à la méthode de LAPW afin de pouvoir traiter absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi, La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin MT développe le potentiel sous la forme suivante [2] :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iK\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.49}$$

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : *Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*) [40], aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel de Kohn-Sham. Il est développé en séries de Fourier dans les régions interstitielles et possède une dépendance angulaire à l'intérieur de chaque sphère atomique par l'intervention d'harmoniques sphériques du réseau, ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential LAPW* ».

II.12.3.1 Construction des fonctions radiales

A condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT, Les fonctions $U_l(r)$ dans la méthode (FP-LAPW) sont développées sous la forme

de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à. En conséquence, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- Les fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie.
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites permettent la détermination du moment angulaire de coupure l_{max} pour la représentation du cutoff G_{max} des ondes planes dans la sphère Muffin-Tin de rayon R_{α} . Une méthode cohérente consiste à choisir des cutoff de manière à avoir $R_{\alpha} \cdot G_{max} = l_{max}$ [3]. Généralement, Les calculs de FP-LAPW sont très convergents pour $R_{\alpha} \cdot G_{max}$ dans l'intervalle (7-9).

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k

II.13 Wien2k

Le code WIEN2k [41] est un ensemble de programmes informatiques écrit en langage fortran, et développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [42] de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne en Autriche. Ce code a été distribué pour la première fois en 1990.

Le code wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Il comporte plusieurs programmes séparés et liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents [16].

Pour commencer, vous devez créer des fichiers d'entrée. Parmi eux, le "case.struct" est le fichier d'entrée principale qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions d'atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre d'atomes atomiques de chaque atome et le groupe d'espace.

Après avoir généré ce fichier, plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (SCF) (self-consistent filed).

Pour initialiser les calculs, il est nécessaire d'exécuter les commandes suivantes [43] :

-x nn : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères MT.

-x sgroup : Ce programme détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents avec utilisation les données de "case.struct" et produire un nouveau fichier structurel avec le type de réseau approprié.

- **x symmetry**: il génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier "case.struct_st". En plus, Ce programme détermine le groupe ponctuel de chaque site atomique, et imprime les nombres quantiques (l, m) pour les harmoniques sphériques dans le fichier « case.in2_st ».

-**x lstart** : C'est un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales. En plus, cette commande génère tous les fichiers d'entrée nécessaires pour contrôler un cycle SCF («case.in0 », « case.in1 », « case.in2 », « case.inc » et « case.inm »).

-**x instgen_lapw**: cette commande utilise le fichier «case.struct» et génère le fichier «case.inst» qui contient les configurations atomiques ($1s^2/2s^2, 2p^6 /, \dots$), les configurations de l'état de cœur sont précisées par un gaz inerte.

-**x kgen** : génère une k-mesh dans la zone de Brillouin. Cette mesh est écrite dans le fichier «case.klist».

-**x dstart** : ce programme génère la densité de charge initiale par la superposition de densités atomiques générées par «lstart». L'information sera écrite dans le fichier «case.clmsum».

Dans le cas des systèmes à spin polarisé, «x dstart » doit être appelé avec la commande -up (-dn) pour générer les fichiers « case. Clmup (dn) » .

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Calcul le potentiel total à partir de la densité.

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

LAPW1 : Calcul les bandes de valences, les vecteurs propres et les valeurs propres

LAPW2 : Calcul l'énergie de Fermi et les densités de valence.

Lapwdm : Calcul la matrice de densité nécessaire pour le potentiel des orbitales généré par « orb ».

lcore: calcul les états de cœur pour la partie sphérique du potentiel.

Mixer: cette étape mélange les densités électroniques pour les états de cœur, semi-cœur et de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, les densités d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

L'utilisation des différents programmes est présentée dans la figure II.3. Une fois le calcul auto-cohérent (SCF) achevé, les propriétés de l'état fondamental (structure de bandes, densité d'état, densité de charges, propriétés optiques .etc...) peuvent alors être déterminées.

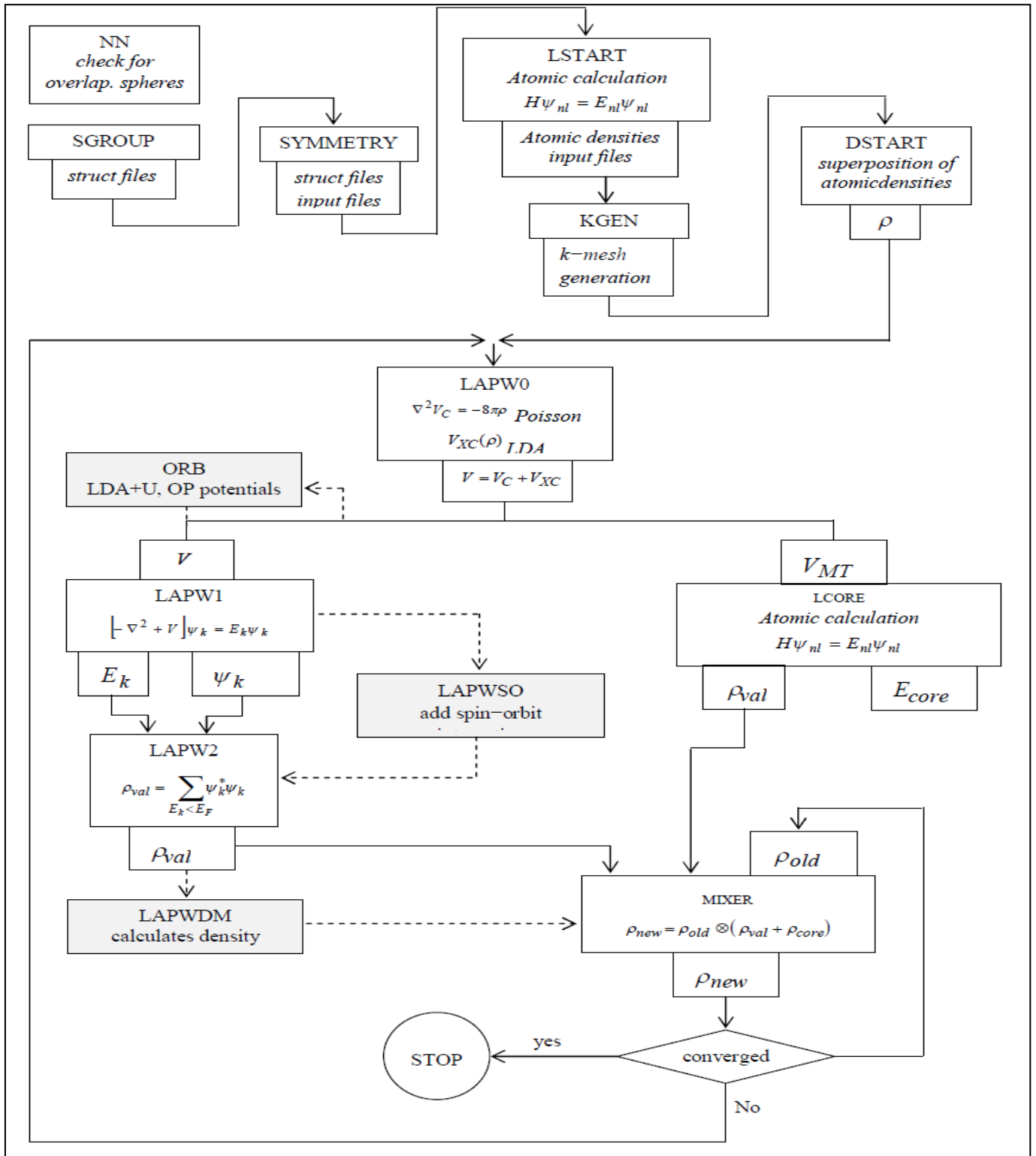


Figure II.3 Organigramme des Programmes dans WIEN2k [43]

Références bibliographiques

- [1] E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules », Phys. Rev., vol. 28, p. 1049-1070 (1926).
- [2] A. Abbad, « Etude et Caractérisation des Composés Binaires, Ternaires et Quaternaires à base de Zinc et de Gallium » thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [3] W. Benstaali, « Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition », thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys, 87, 457 (1927).
- [5] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc, 24, 426(1928)
- [6] A. Zitouni, « modélisation des propriétés optoélectronique et magnétiques du semi conducteur CdTe à désordre corrélé », thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [7] V.Z. Fock, Z. Phys, 61, 126 (1930)
- [8] J.L. Rivail, « Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes », InterEditions/Editions du CNRS, Paris (1989)
- [9] C. K. Skylaris, «The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry», thèse de doctorat, Université de Cambridge (1999).
- [10] C. Adamo et al, Journal of Molecular Structure, Theochem, 493, 145(1999).
- [11] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, Journal of Molecular Structure: Theochem.762, 1, (2006)
- [12] L. H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc. 26, 376(1930).
- [13] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73(1928)
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. B. 136, 864 (1964).
- [15] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A. 140, 1133(1965).
- [16] T. Lantri, « Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite AMnO₃ (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).

-
- [17] J. R. Smith, Phys. Rev. Lett. 25, 1023 (1970).
- [18] J.P. Perdew, al. Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [19] P. M. Marcus. Int. J. Quant. Chem. Symp. 1, 567 (1967).
- [20] N. Elyashar, D. D. Koelling, Phys. Rev. B. 13, 5362 (1976).
- [21] G. Ortiz, P. Ballone. Phys. Rev. B. 43, 6376 (1991).
- [22] R.O. Jones, J. Chem. Phys. 71, 1300 (1979).
- [23] P. Ballone, G. Galli. Phys. Rev. B. 42, 1112 (1990).
- [24] A. D. Becke. Phys. Rev. A. 38, 3098 (1988).
- [25] J. P. Perdew. Phys. Rev. B. 33, 8822 (1986).
- [26] J. P. Perdew. Phys. Rev. B. 38, 7406 (1986).
- [27] C. Lee, al. Phys. Rev. B. 37, 785 (1988).
- [28] J. P. Perdew, « Electronic Structure of Solids », Ed. P. Ziesche and H. Eschrig Akademie Verlag, Berlin (1991).
- [29] J. P. Perdew, al. Phys. Rev. B. 54, 16533 (1996).
- [30] V. Anisimov, Y. Izyumov, «Electronic Structure of Strongly Correlated Materials », Springer, ISBN 978-3-642-04825-8 (2010).
- [31] A. D. Becke, E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [32] A. D. Becke, M. R. Roussel, Phys. Rev. A 39, 3761 (1989).
- [33] N.W. Ashcroft, N. D. Mermin. Solid State Physics, Saunders College Publishing, Fort Worth, TX, U.S.A (1976).
- [34] D. J. Singh, “Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method”, Kluwer Academic, (1994).
- [35] C. Slater, Phys. Rev. 51, 151(1937).
- [36] K. Benguerine, « Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques du ZnMnS et ZnMnSe », thèse de doctorat, Université Djillali-Liabes de Sidi-Belabbes (2008).
- [37] D. D. Koelling, G.O. Arbman, J. Phys. F. 5, 2041(1975).
- [38] O. K. Andersen, Phys. Rev. B, 12, 3060 (1975)
-

[39] E. Wimmer, al. Phys. Rev. B. 24, 864 (1981).

[40] D. R Hamann. Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).

[41] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H.Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, “An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universit at Wien, Austria),. ISBN 3-9501031-1-2

[42] P. Blaha, K.Schwarz, P.Sorantin, S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun.59,399 (1990).

[43] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Les matériaux d'oxyde de type Pérovskite ont attiré beaucoup d'attention car ils ont une large gamme de propriétés intéressantes telles que la supraconductivité, la ferroélectricité, la semi-conductivité, les caractéristiques de conduction ionique, la piézoélectricité, la thermoélectricité, le ferromagnétisme, le transport semi-métallique et la magnétorésistance colossale [1–8]. Les oxydes de pérovskite avec la formule ABO_3 constituent un intérêt croissant [8-9], en particulier les oxydes magnétiques qui ont l'élément Mn ou Fe, et pour la raison qu'ils présentent des propriétés physiques particulières [10]. Les pérovskites ont une structure solide qui peut accepter de nombreux anions métalliques à partir du tableau périodique. Les pérovskites $MgSiO_3$ et $FeSiO_3$ sont les composés les plus abondants de la croûte terrestre [11]. Ils sont donc largement étudiés dans les sciences de la Terre. Le terme "pérovskite" est utilisé pour désigner des composés chimiques ayant la formule ABC_3 où l'ion B est entouré d'octaèdre d'ion C. Les oxydes de pérovskite, avec la formule ABO_3 , sont une sous-classe de la grande famille de pérovskites, où A est un grand cation avec différence de valence, B un métal de transition et O l'atome d'oxygène.

Généralement, la plupart des pérovskites ont une structure cubique ou presque cubique, mais ils subissent souvent une ou plusieurs transitions de phase structurelle, en particulier à basse température. Les propriétés de ces composés ont ouvert des possibilités au développement et à la fabrication de divers dispositifs technologiques [12]. Ainsi, les recherches sur ces solides revêtent une grande importance pour obtenir des informations sur les propriétés afin d'améliorer et de prédire le comportement dans les futurs systèmes de modélisation.

Dans ce chapitre, les propriétés structurelles, électriques et magnétiques de la pérovskite cubique $PrXO_3$ ($X = Fe, Mn, Cr, V$) sont examinées en utilisant la méthode de l'onde plane linéairement augmentée (FP-LAPW) intégrale dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les constantes de réseau, le module de compressibilité, les structures de bande électroniques et la densité totale et partielle des états des composés mentionnés ci-dessus sont évalués à l'aide des approximations GGA et GGA+U, où U est le paramètre Hubbard [13] qui prend en compte la répulsion de coulomb entre les électrons 3d/4f très localisés. Cela nous permet d'étudier son influence sur les propriétés structurelles, électroniques et magnétiques de ces deux composés.

III.2 Détail du calcul

Dans cette étude, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des pérovskites cubiques $PrXO_3$ ($X = Fe, Mn, Cr, V$) sont calculées en résolvant les équations de Kohn-Sham [14] en utilisant le code WIEN2K [15, 16] basé sur le FP-LAPW [17]. Les pérovskites sont censés avoir une structure cubique parfaite. Le groupe spatial est $Pm\bar{3}m$ (221) [18] où Pr est situé au $(1/2, 1/2, 1/2)$, le métal de transition à $(0, 0, 0)$, et l'oxygène O à $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$, et $(0, 0, 1/2)$ sites. L'atome X est situé à la position centrale du cube et est entouré de six atomes d'oxygène, La structure cubique $PrXO_3$ ($X = Fe,$

Cr, Mn, V) joint dans ce travail est illustrée sur la figure III.1. La visualisation cristallographique de cette structure cubique a été obtenue en utilisant le programme de visualisation 3D VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [19].

Les paramètres sélectionnés conduisant à des calculs précis sont 84 K-points correspondant à une mesh de (12 * 12 * 12 *) ce qui équivaut à 2000 K- points dans la zone Brillouin (BZ) et les ondes planes sont limitées à $R_{MT}.K_{max} = 7$ (ou R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} est le maximum du vecteur d'onde K). Pour avoir le potentiel d'échange et de corrélation, nous utilisons des fonctions de base dans les méthodes GGA [20] et GGA+U [21-22]. Il est appliqué sur l'orbital 4f de l'atome Pr avec les valeurs choisies de $U = 7$ eV et $J = 0,95$ eV [23]; L'orbital 3d de métal de transition est cependant traité avec des valeurs différentes de U_{eff} variant de 2 à 8 eV. Les propriétés structurales d'équilibre sont obtenues en phase ferromagnétique (FM).

La configuration électronique de chaque élément utilisé dans ce chapitre est comme suite :

Pr : [Xe] 4f³ 6s² 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 4f³ 5s² 5p⁶ 6s²

Cr : [Ar] 3d⁵ 4s¹ 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁵ 4s¹

Mn : [Ar] 3d⁵ 4s² 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁵ 4s²

Fe : [Ar] 3d⁶ 4s² 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁶ 4s²

V : [Ar] 3d³ 4s² 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d³ 4s²

O : [He] 2s² 2p⁴ 1s² 2s² 2p⁴

Ces différentes configurations vont nous permettre d'expliquer certains phénomènes physiques que nous allons observer dans notre étude.

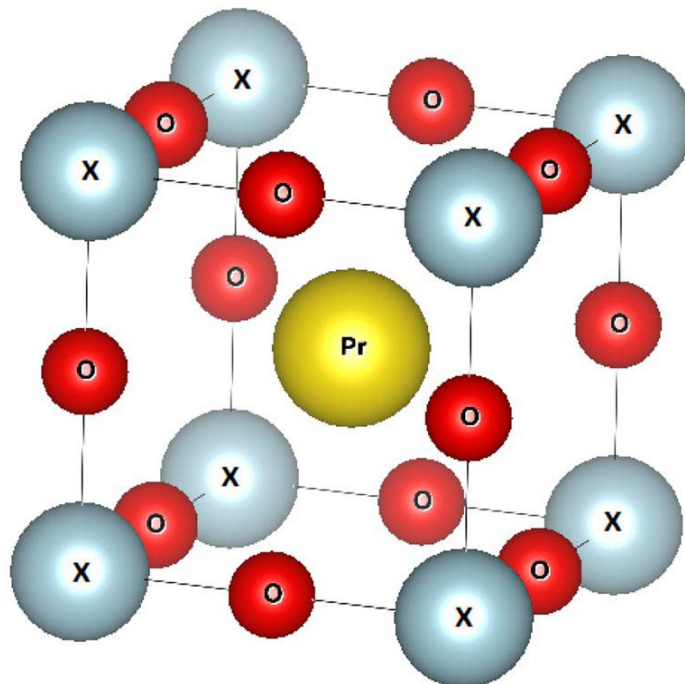


Figure III.1 La structure cubique des composés $PrXO_3$ (X = Fe, Cr, V, Mn)

III.3 Les Propriétés structurales

Afin d'obtenir le constant d'équilibre et le module de compressibilité pour la pérovskite cubique PrXO_3 ($X = \text{Cr, Fe, V, Mn}$) en FM, l'optimisation structurale a été réalisée en minimisant l'énergie totale à l'égard des paramètres du maille et des positions atomiques.

La variation de l'énergie totale avec la variation de volume de la cellule unitaire est ajustée par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [24]. Qui a comme formule IV.1 :

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

Où :

E_0 : L'énergie de l'état fondamental.

V_0 : est le volume à l'état fondamental.

Et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{IV.2}$$

A partir du tableau III.1, Nous notons que l'utilisation de l'approximation GGA donne une énergie supérieure à celle de l'approximation GGA +U (sauf lorsque $U_{\text{eff}} = 2$ eV). Pour GGA+ U, la valeur d'énergie la plus basse est obtenue lorsque $U_{\text{eff}} = 3$ eV; cela signifie que si nous augmentons la valeur de U_{eff} , nous aurons un état d'équilibre moins stable.

Les volumes optimaux des cellules unitaires sont utilisés pour évaluer les constantes de réseau, le module de compressibilité B , sa premier dérivée du module de compressibilité B' et les énergies de l'état fondamental pour tous les composés étudiés.

Dans le tableau III.1, nous exposons également les paramètres structurels calculés avec le paramètre de réseau expérimental, à partir de ce tableau, nous voyons que les paramètres de réseau estimés pour les pérovskites cubique PrXO_3 ($X = \text{Fe, Cr, Mn, V}$) utilisant l'approximation GGA ont révélé un bon arrangement avec le paramètre expérimental et on peut également remarquer que l'augmentation de la valeur d' U_{eff} conduit à une légère croissance de la valeur des paramètres du réseau.

Les figures (III.2 à III.5), illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour PrFeO_3 , PrMnO_3 , PrVO_3 , PrCrO_3 , dans les approximations GGA et GGA+U avec variation du U_{eff} de 2 eV jusqu'à 8 eV. La forme des différentes courbes montrent que les optimisations obtenues sont assez bonnes.

Tableau III.1 : paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa), sa premier dérivée B' , volume d'équilibre V_0 (Å^3) et l'énergie totale minimale $V_0(\text{Ry})$ pour les pérovskites cubiques PrXO_3 ($X = \text{Fe, Cr, Mn, V}$) obtenus par les approximations GGA et GGA+U.

<i>PrCrO₃</i>								
	GGA	GGA+U						
		$U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 3\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 4\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 5\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 6\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 7\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 8\text{eV}$
Paramètre du réseau (Å)	3.8198	3.8399	3.8446	3.8493	3.8549	3.8595	3.8641	3.8691
volume d'équilibre (Å^3)	376.0471	382.0205	383.4528	383.8752	386.5383	387.9331	389.3504	390.8360
module de compressibilité B (GPa)	203.3331	208.3803	207.0119	205.8571	204.2367	203.1626	202.1661	200.7756
dérivée du module de compressibilité B'	4.0334	4.5474	4.5317	4.5266	4.4713	4.4363	4.3433	4.4103
l'énergie totale minimale (Ry)	-21036.29	-21035.98	-21035.94	-21035.90	-21035.86	-21035.82	-21035.79	-21035.75
paramètre du réseau expérimental (Å)	3.852 [17]	/	/	/	/	/	/	/
<i>PrFeO₃</i>								
	GGA	GGA+U						
		$U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 3\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 4\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 5\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 6\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 7\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 8\text{eV}$
Paramètre du réseau (Å)	3.7771	3.7844	3.8651	3.8810	3.8891	3.8905	3.8936	3.8960
volume d'équilibre (Å^3)	363.6004	365.4990	389.4734	394.3926	397.0110	397.2951	398.3207	399.1073
module de compressibilité B (GPa)	186.4040	177.7729	159.0223	166.0694	177.1874	180.2653	184.6523	184.4845
dérivée du module de compressibilité B'	4.6789	4.2745	3.5971	3.5428	3.8105	4.4634	4.4798	4.5488
l'énergie totale minimale (Ry)	-21479.91	-21462.28	-21479.57	-21479.53	-21479.49	-21479.46	-21479.43	-21479.40
paramètre du réseau expérimental (Å)	3.887 [17]	/	/	/	/	/	/	/
<i>PrMnO₃</i>								
	GGA	GGA+U						
		$U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 3\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 4\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 5\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 6\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 7\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 8\text{eV}$
Paramètre du réseau (Å)	3.8118	3.8458	3.8489	3.8529	3.8568	3.8692	3.8748	3.8786
volume d'équilibre (Å^3)	383.7776	384.5616	385.8408	387.0424	390.8895	393.7419	392.5842	393.7419
module de compressibilité B (GPa)	169.3413	181.0191	190.0482	190.2817	188.1551	183.6743	190.0093	171.5044
dérivée du module de compressibilité B'	3.6197	3.6044	4.6923	4.7886	4.8493	4.7436	3.9888	4.8548
l'énergie totale minimale (Ry)	-21251.72	-21251.49	-21251.44	-21251.40	-21251.36	-21251.31	-21251.	-21251.23
paramètre du réseau expérimental (Å)	3.82 [17]	/	/	/	/	/	/	/
<i>PrVO₃</i>								
	GGA	GGA+U						
		$U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 3\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 4\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 5\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 6\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 7\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 8\text{eV}$
paramètre du réseau (Å)	3.8134	3.8672	3.8696	3.8730	3.8772	3.8811	3.8857	3.8905
volume d'équilibre (Å^3)	374.22	390.2530	390.9565	392.0018	393.3024	394.4281	395.8835	397.3719
module de compressibilité B (GPa)	216.0047	197.3314	200.2474	198.9777	198.0343	196.4993	194.7048	193.7934
dérivée du module de compressibilité B'	4.9831	3.7272	4.4154	4.4396	4.4668	4.5990	4.4458	4.6072
l'énergie totale minimale (Ry)	-20833.23	-20832.95	-20832.90	-20832.85	-20832.79	-20832.75	-20832.70	-20832.65
paramètre du réseau expérimental (Å)	3.89 [17]	/	/	/	/	/	/	/

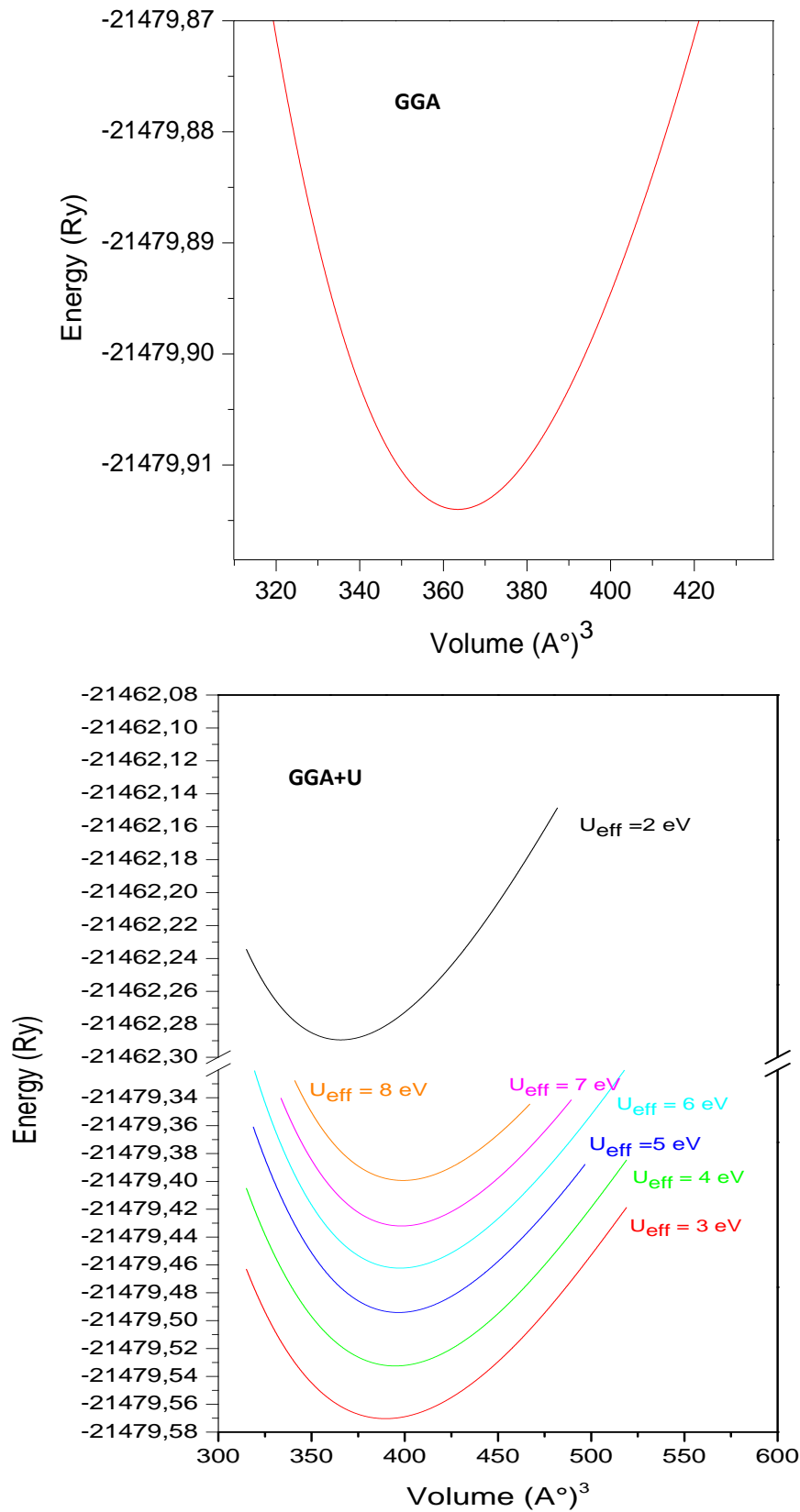


Figure III.2 La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour PrFeO_3 par l'approximation GGA et GGA+U avec variation d' U_{eff}

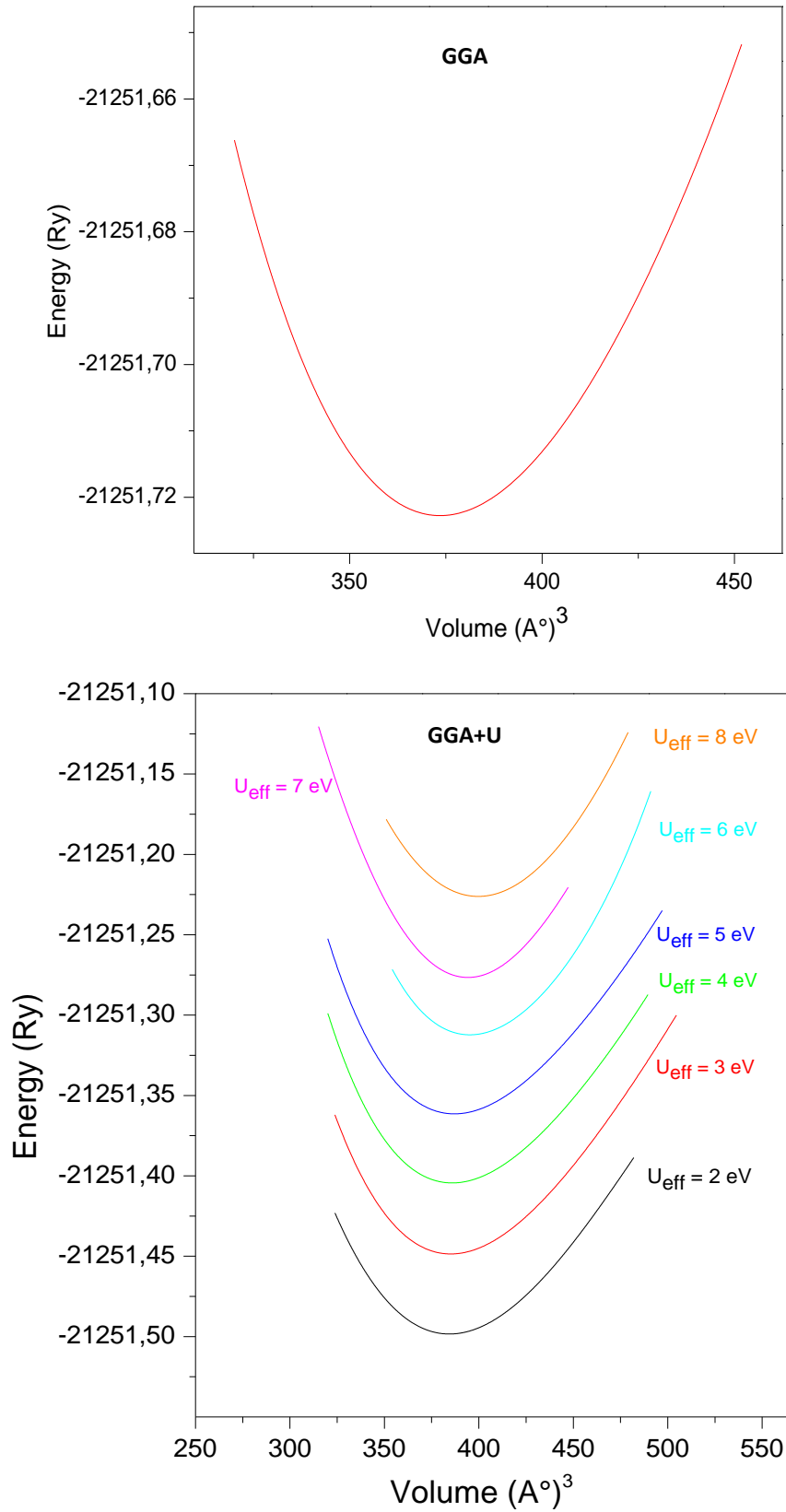


Figure III.3 La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour PrMnO_3 par l'approximation GGA et GGA+U avec variation d' U_{eff}

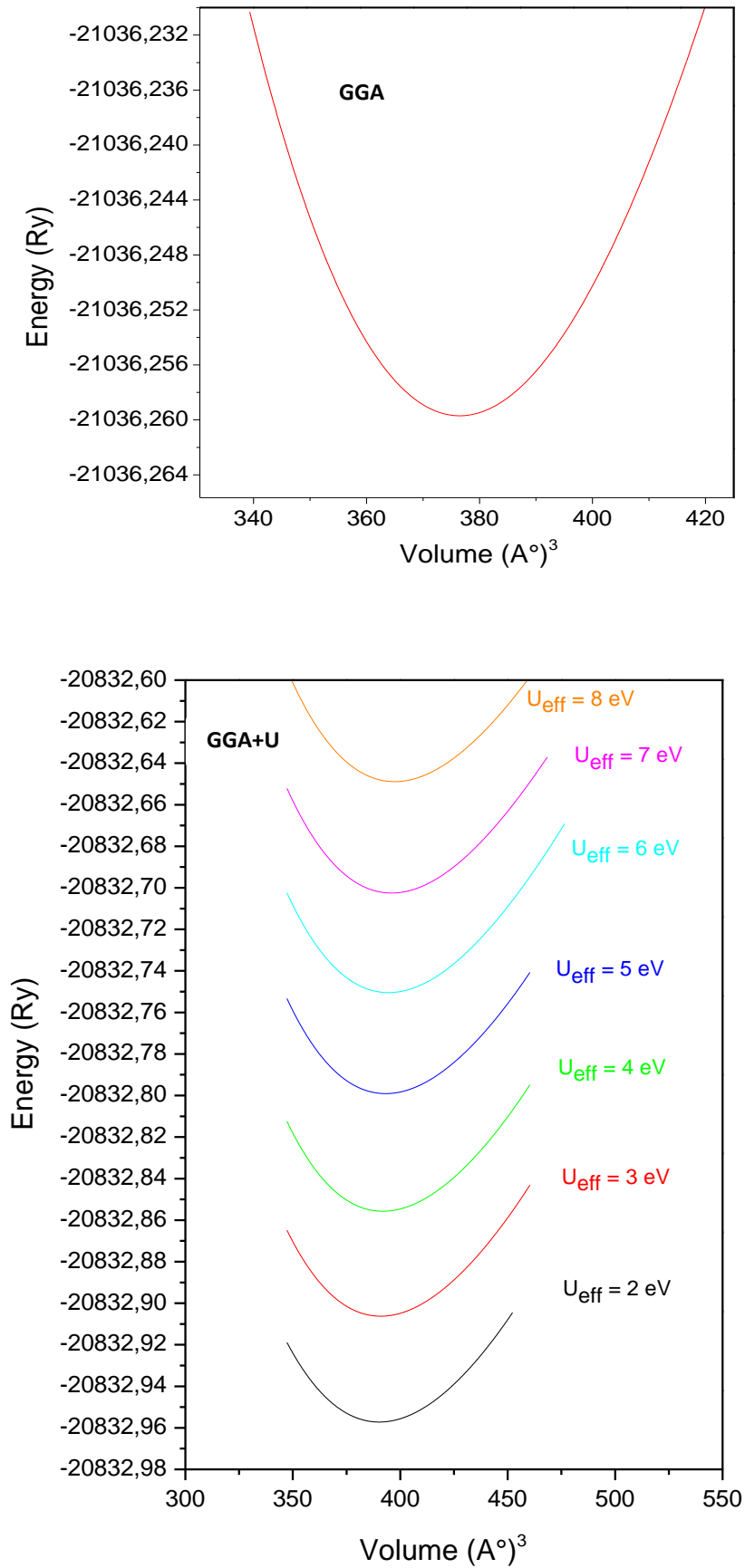


Figure III.4 La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour PrVO_3 par l'approximation GGA et GGA+U avec variation d' U_{eff}

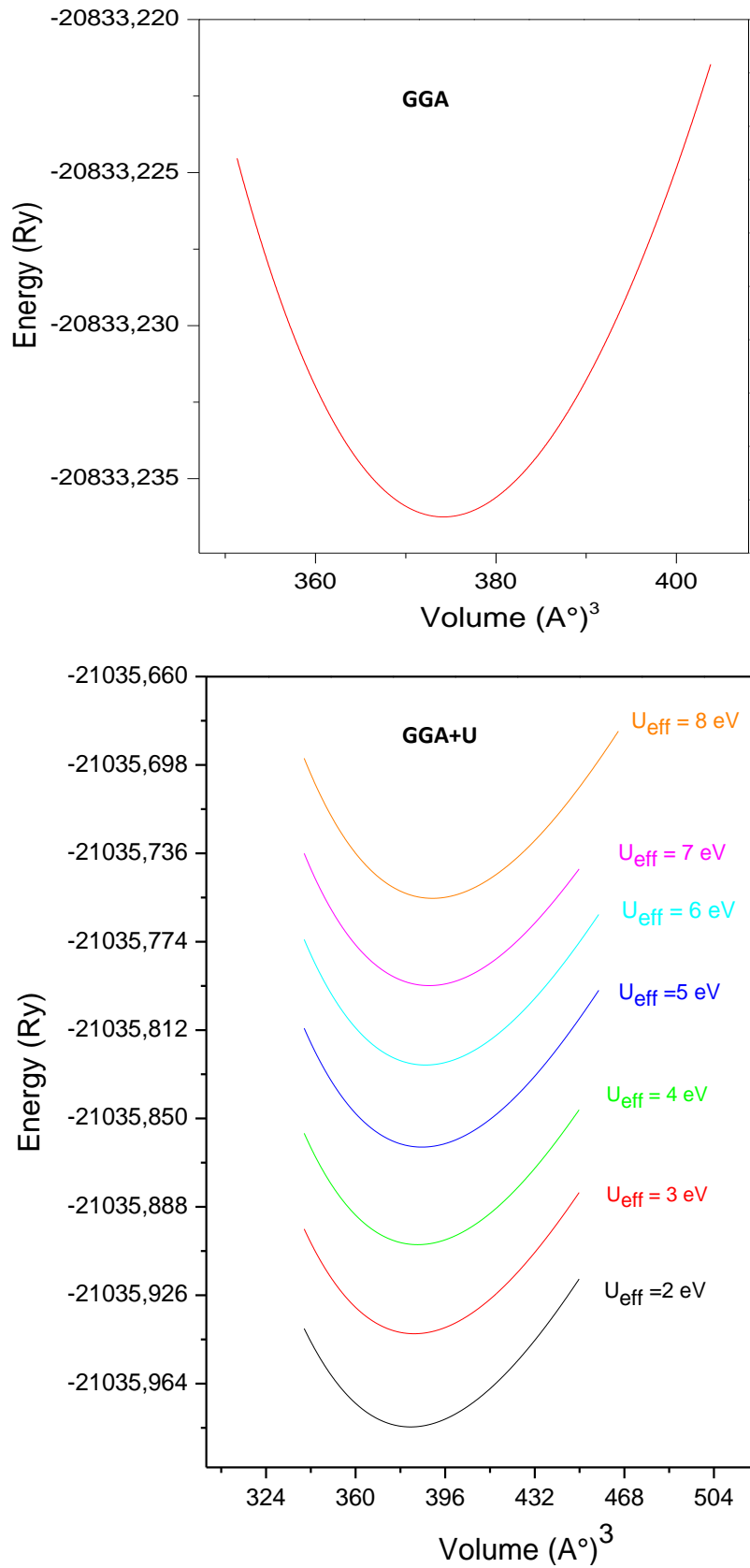


Figure III.5 La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour PrCrO_3 par l'approximation GGA et GGA+U avec variation d' U_{eff}

III.4 Propriétés électroniques

Il est important de connaître les propriétés électroniques des matériaux, car elles permettent l'analyse et la compréhension de la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments constituant ces matériaux. Pour cela, Nous avons étudié dans cette partie, les propriétés électroniques des pérovskites cubique PrXO_3 ($X = \text{Cr, Fe, Mn, V}$). Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge électroniques.

III.4.1 Structure de bandes

Dans un cristal, une bande d'énergie électronique résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. Les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti- liantes forment la bande de conduction. Ces deux sont séparées par une bande d'énergie interdite dite « gap » de largeur E_g . Ce dernier est défini par la différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. La structure de bandes est essentielle pour l'étude des propriétés électroniques. Suivant son degré de remplissage dans l'état fondamental, les cristaux sont classifiés en métaux, semi-conducteurs et isolants figure III.6. Dans les semi-conducteurs en peut distinguer deux types de gap : *gap direct* si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur le même vecteur k , et *gap indirect* si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur des vecteurs k différents.

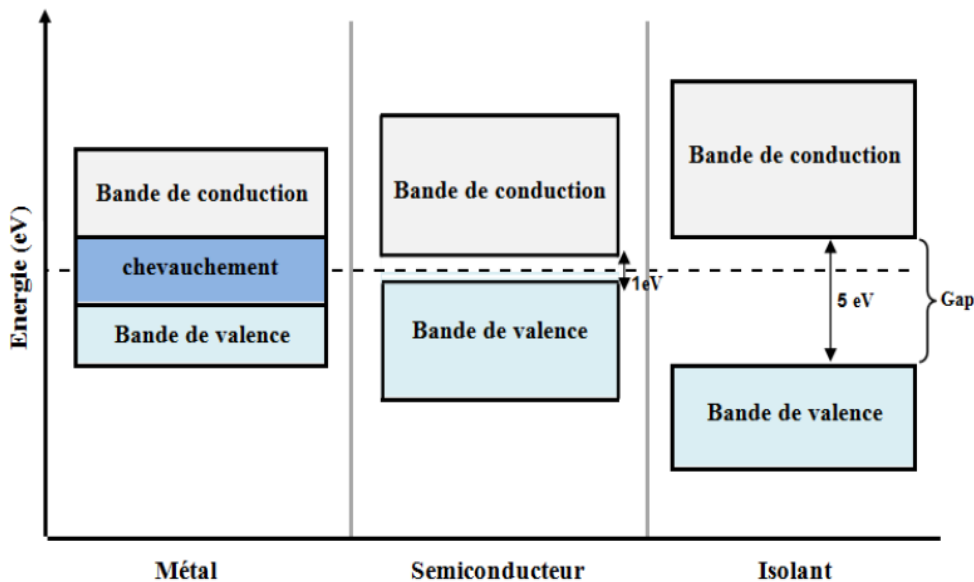


Figure III.6 Position des bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant

Les paramètres de réseau d'équilibre sont adaptés pour déterminer les structures de bande ferromagnétique de pérovskite cubique PrXO_3 ($X = \text{Cr, Fe, Mn, V}$).

La structure de la bande d'énergie pour les spins majoritaires et minoritaires, calculée dans des directions de haute symétrie de la zone Brillouin, est donnée aux figures de III. 7 à III.22. Le zéro de l'énergie est sélectionné pour correspondre au niveau de Fermi.

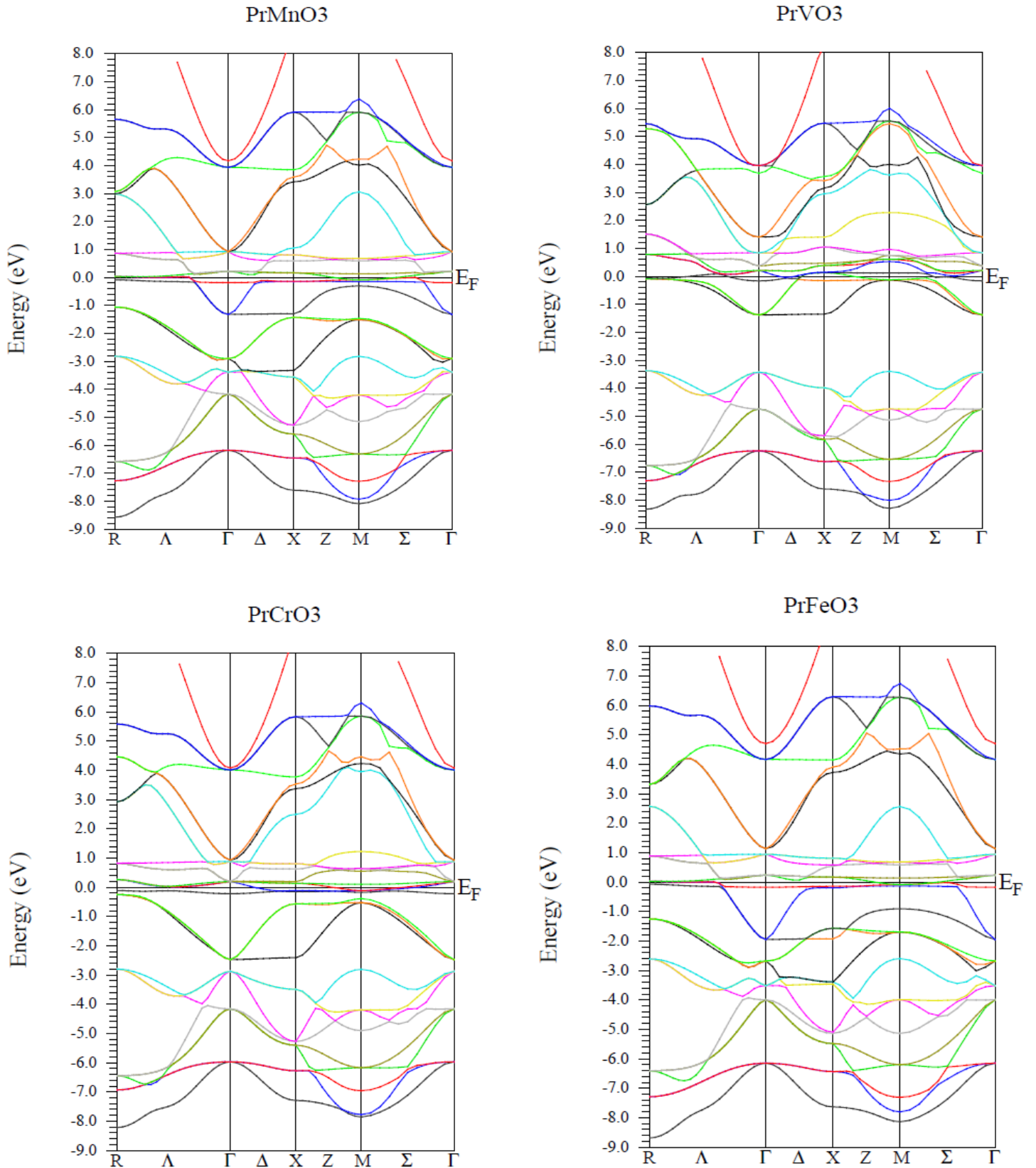


Figure III.7 Structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO₃ (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l’approximation GGA

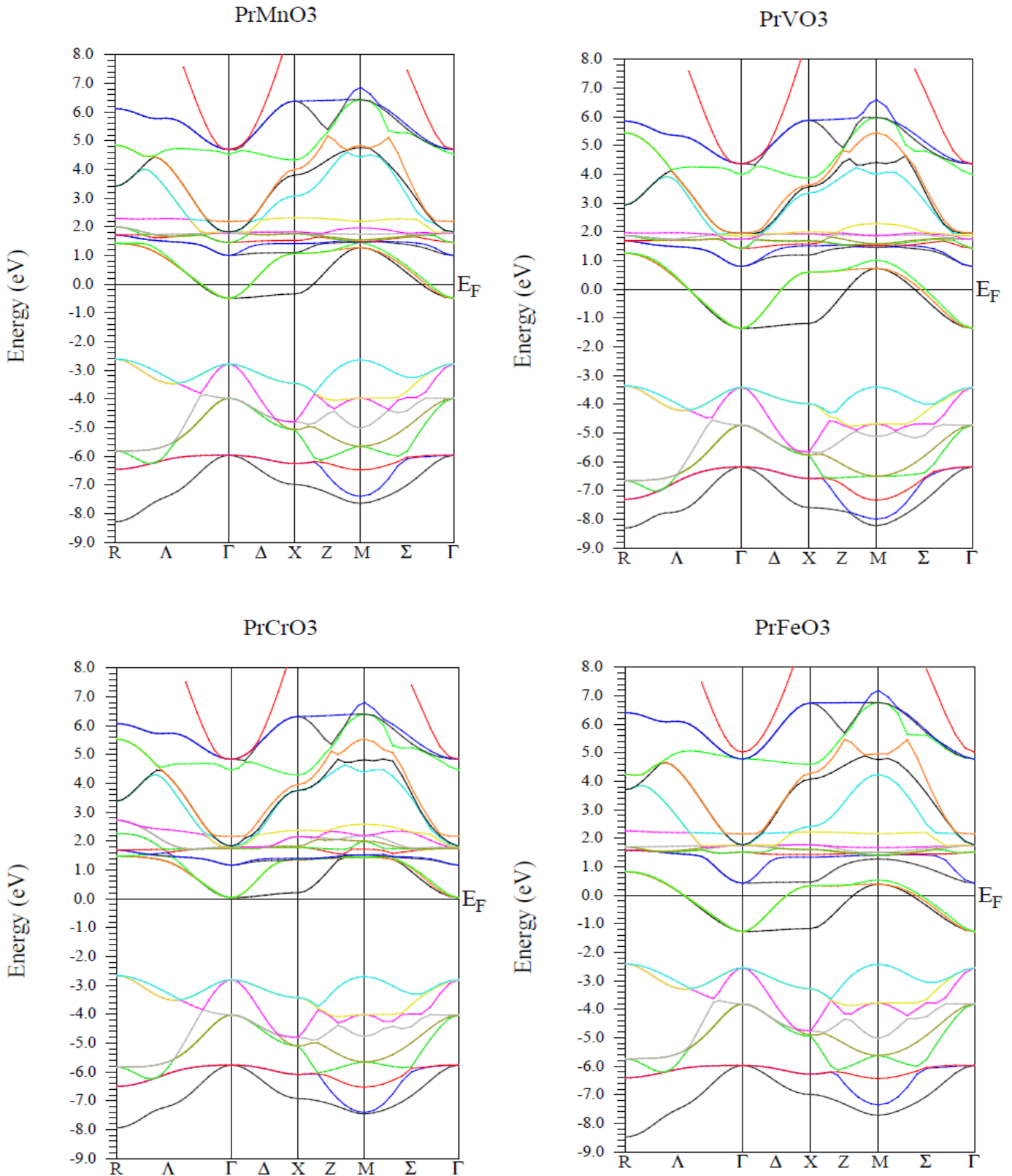


Figure III.8 structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO₃ (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA

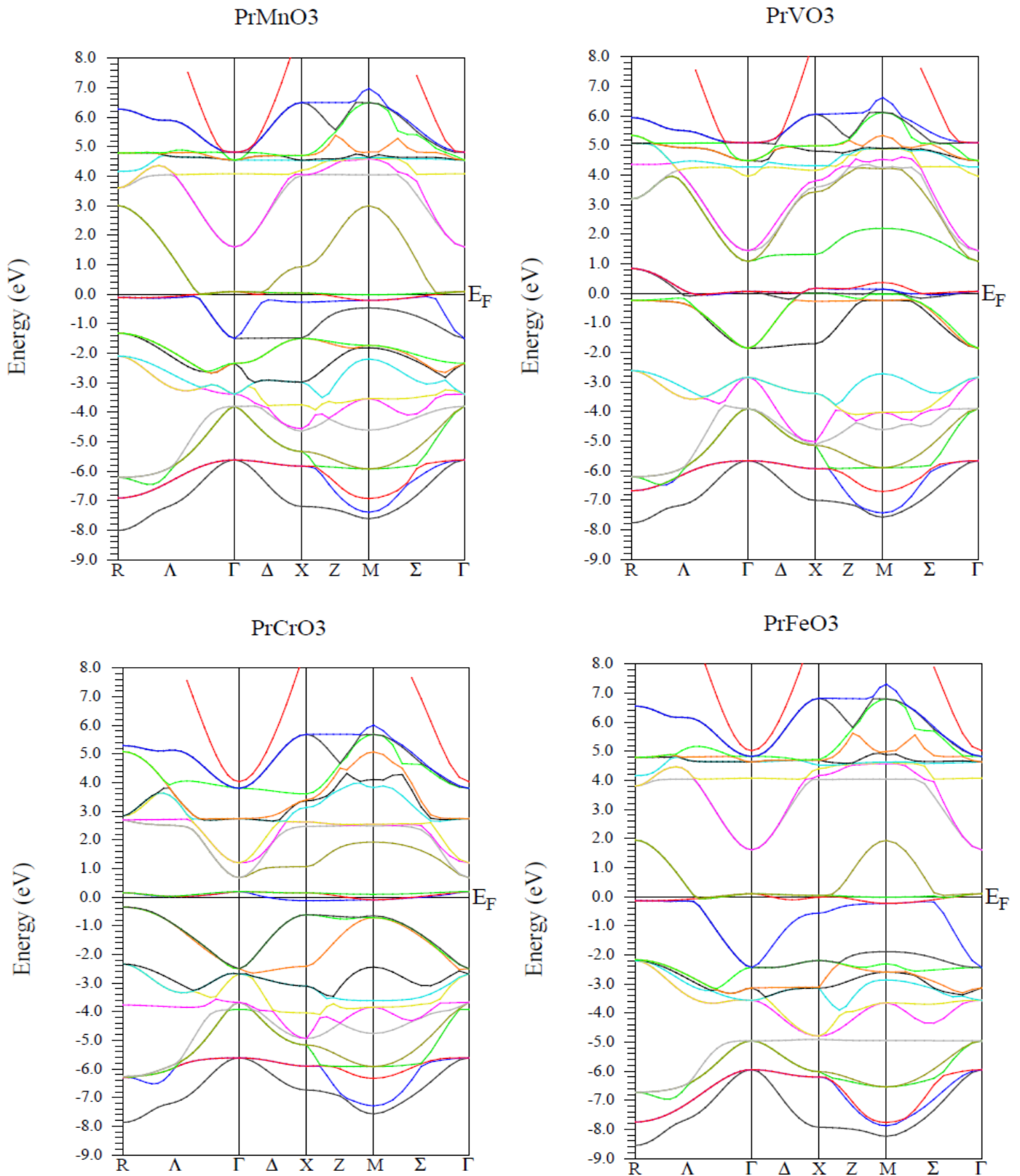


Figure III.9 Structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO₃ (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 2$ eV

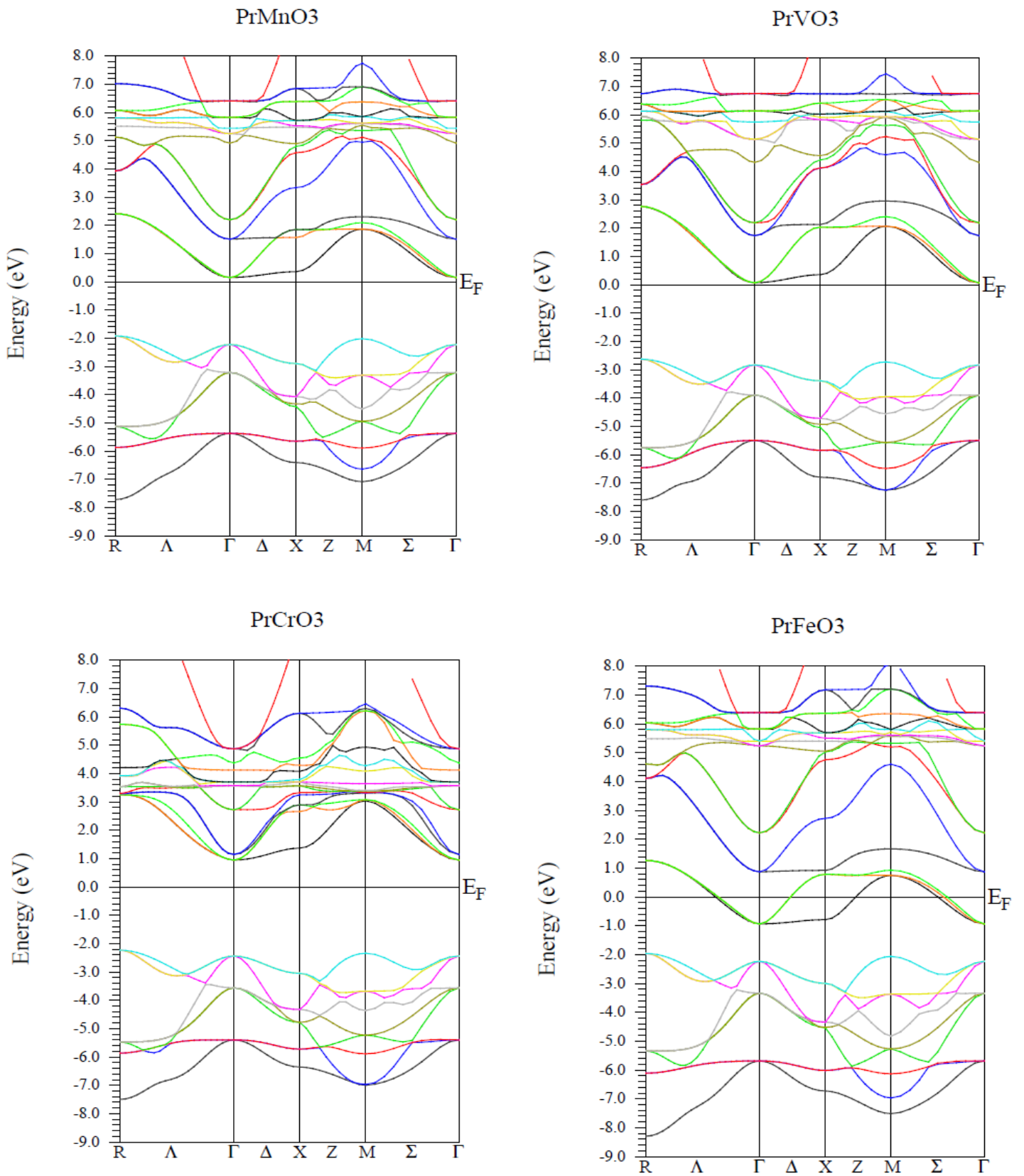


Figure III.10 Structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO₃ (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 2$ eV

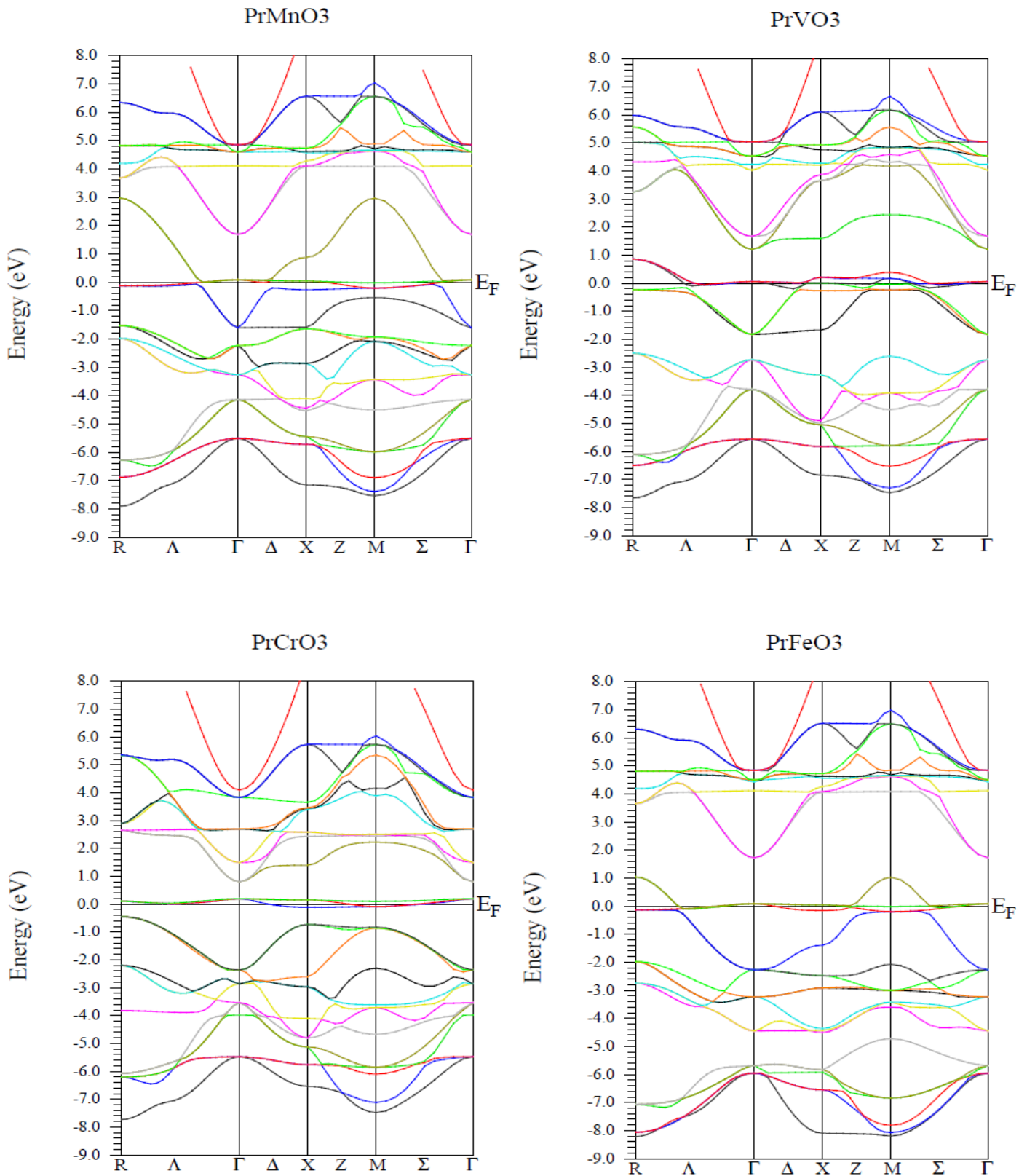


Figure III.11 Structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO₃ (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 3\text{eV}$

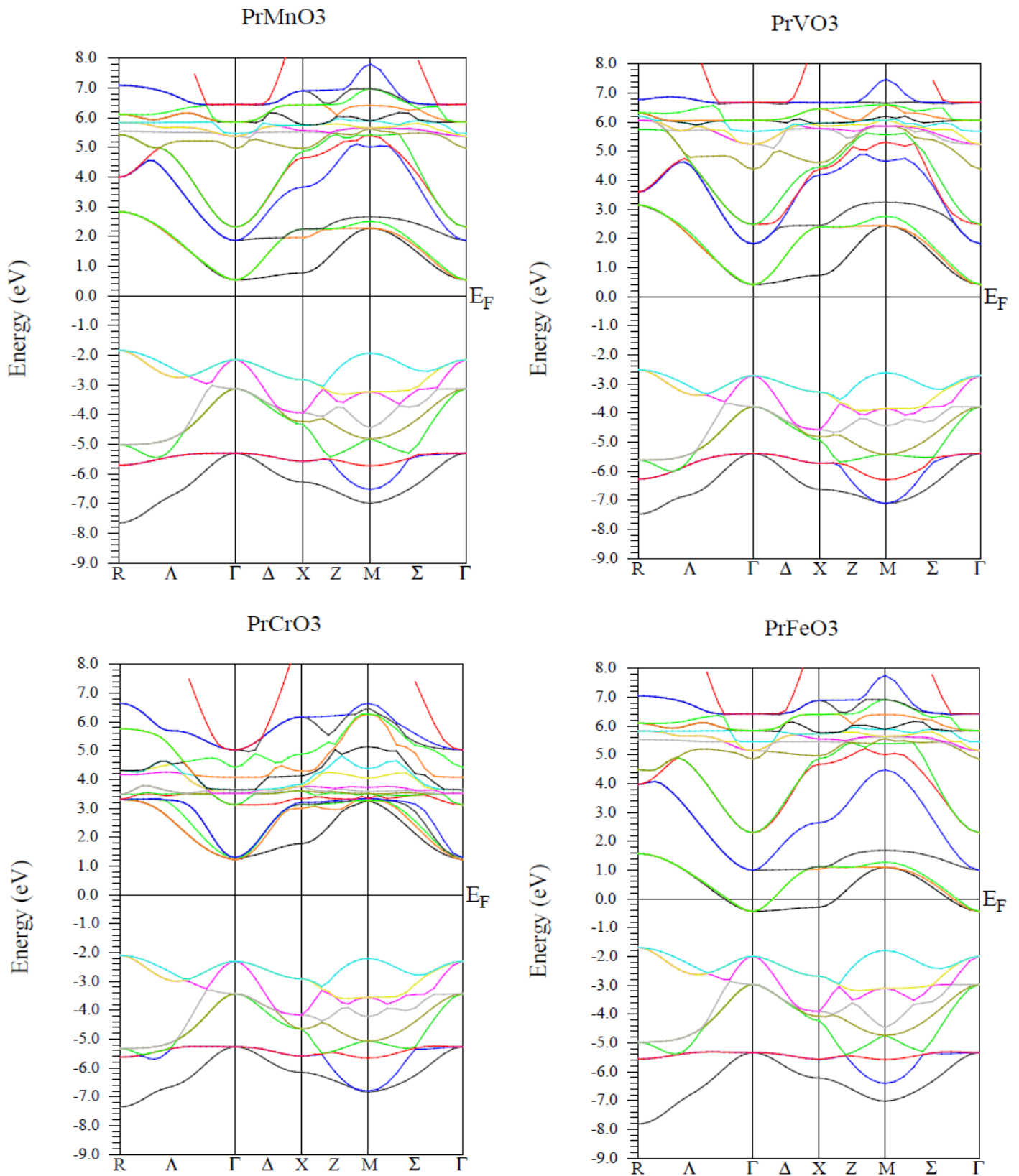


Figure III.12 Structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO₃ (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec U_{eff} = 3eV

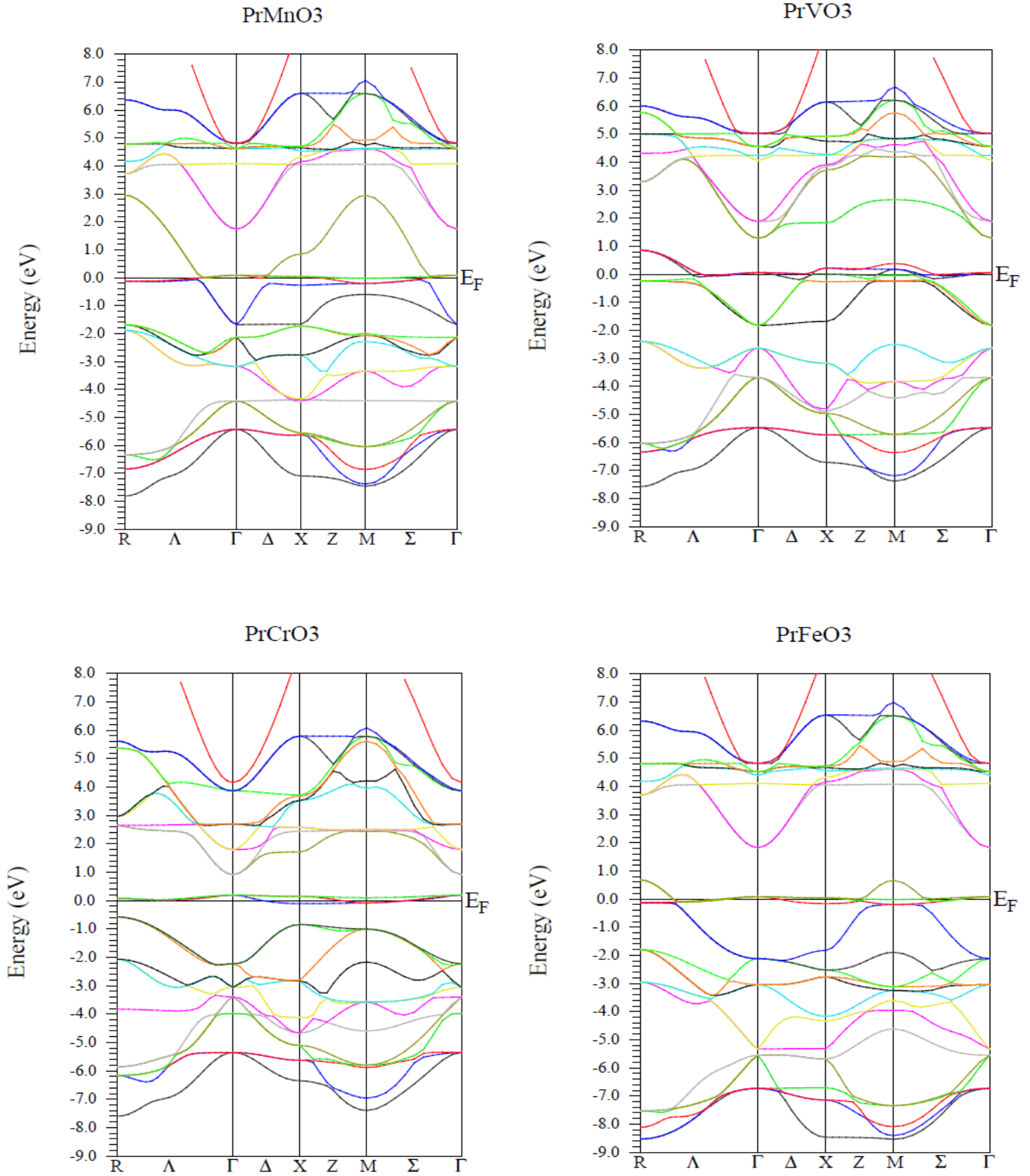


Figure III.13 Structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO₃ (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 4\text{eV}$

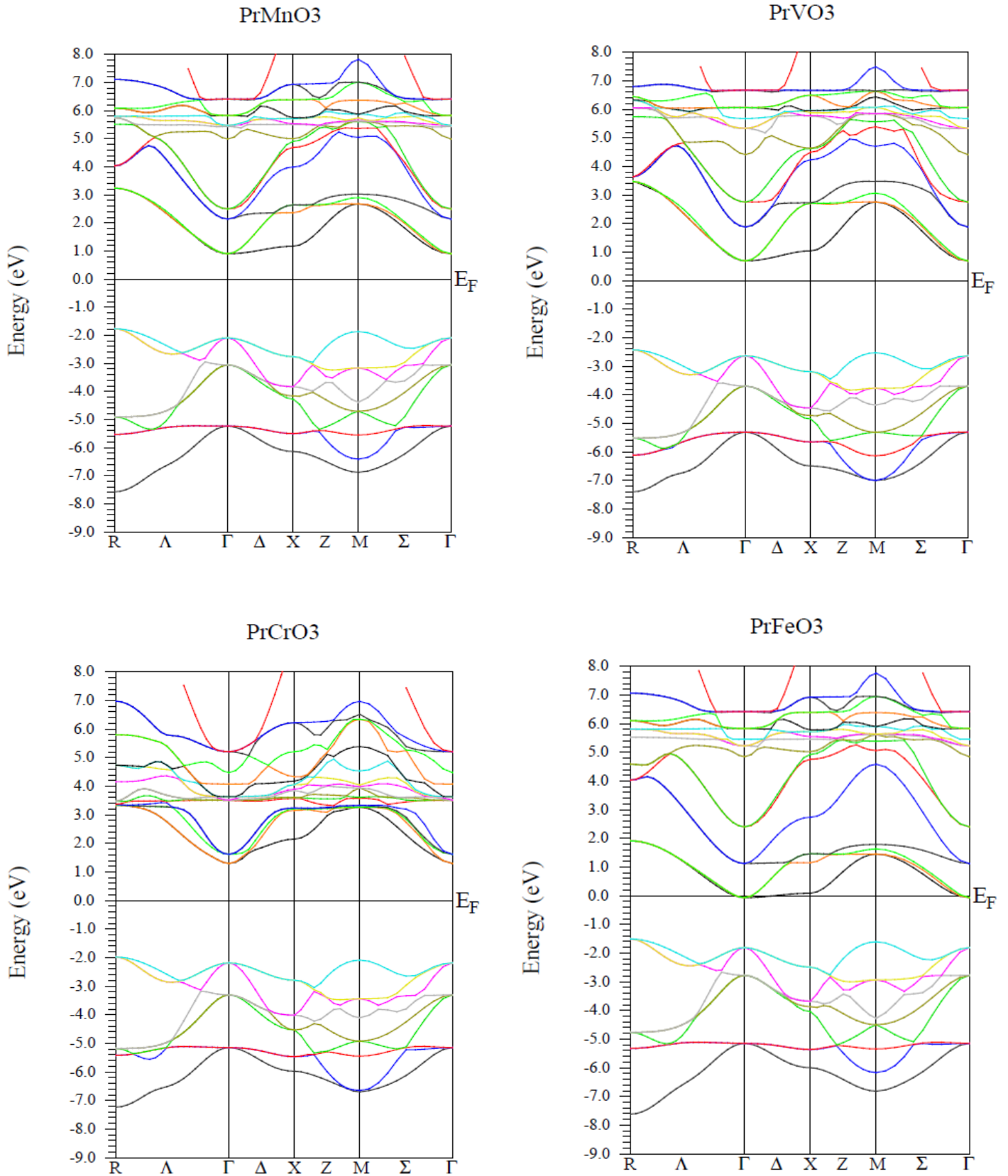


Figure III.14 Structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 ($X = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{V}$) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 4\text{eV}$

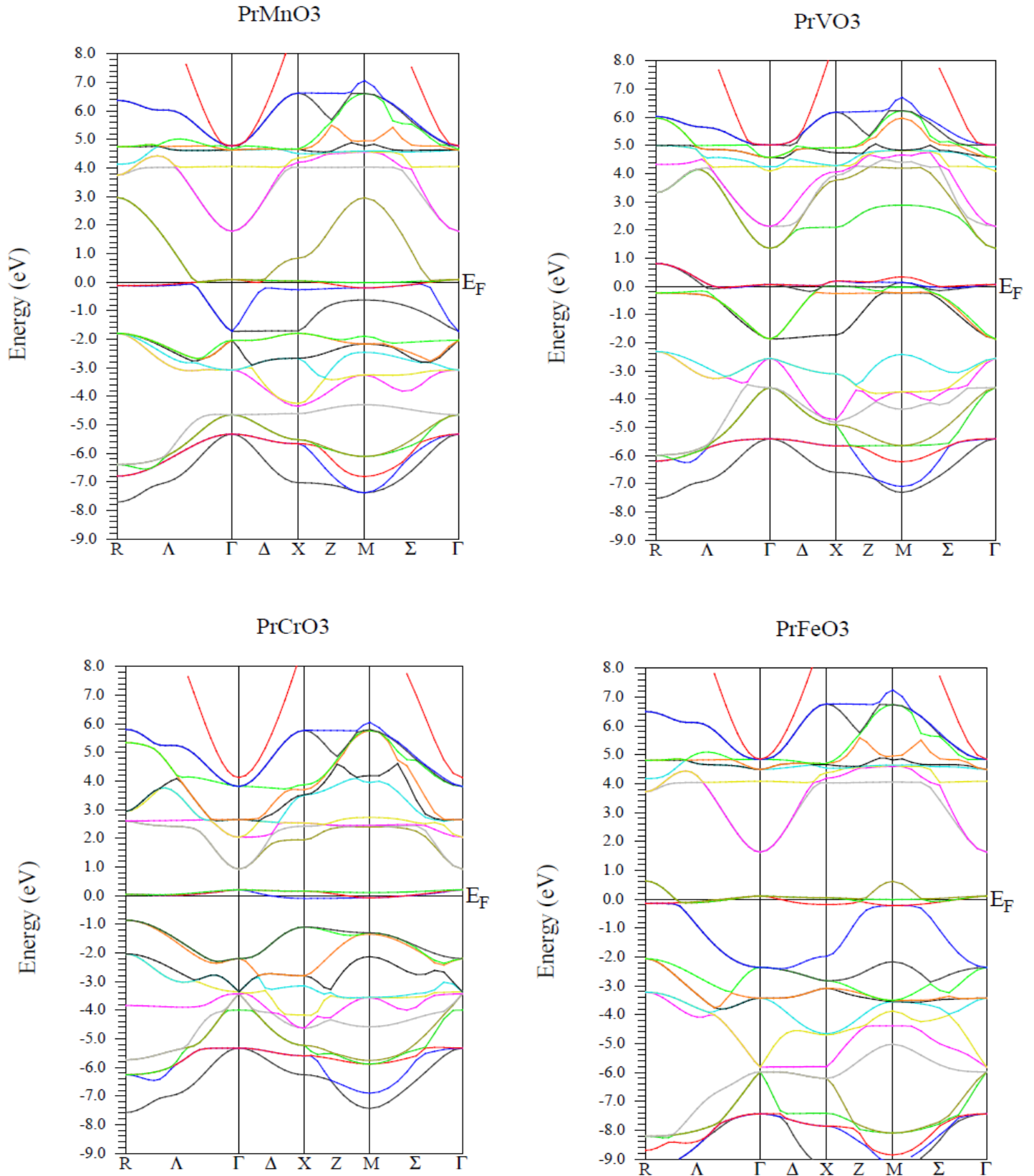


Figure III.15 structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO₃ (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}}=5\text{eV}$.

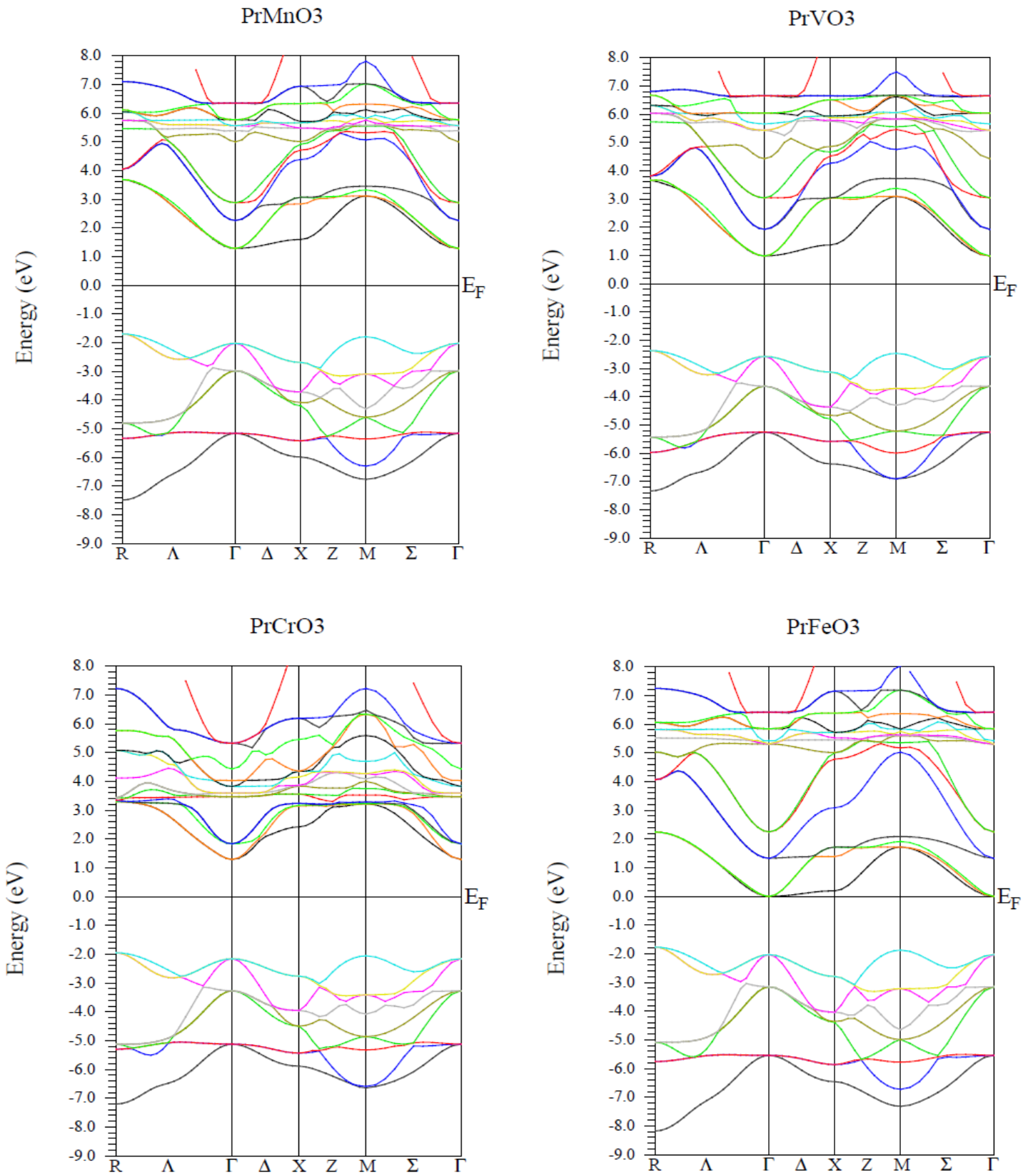


Figure III.16 Structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO₃ (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 5\text{eV}$

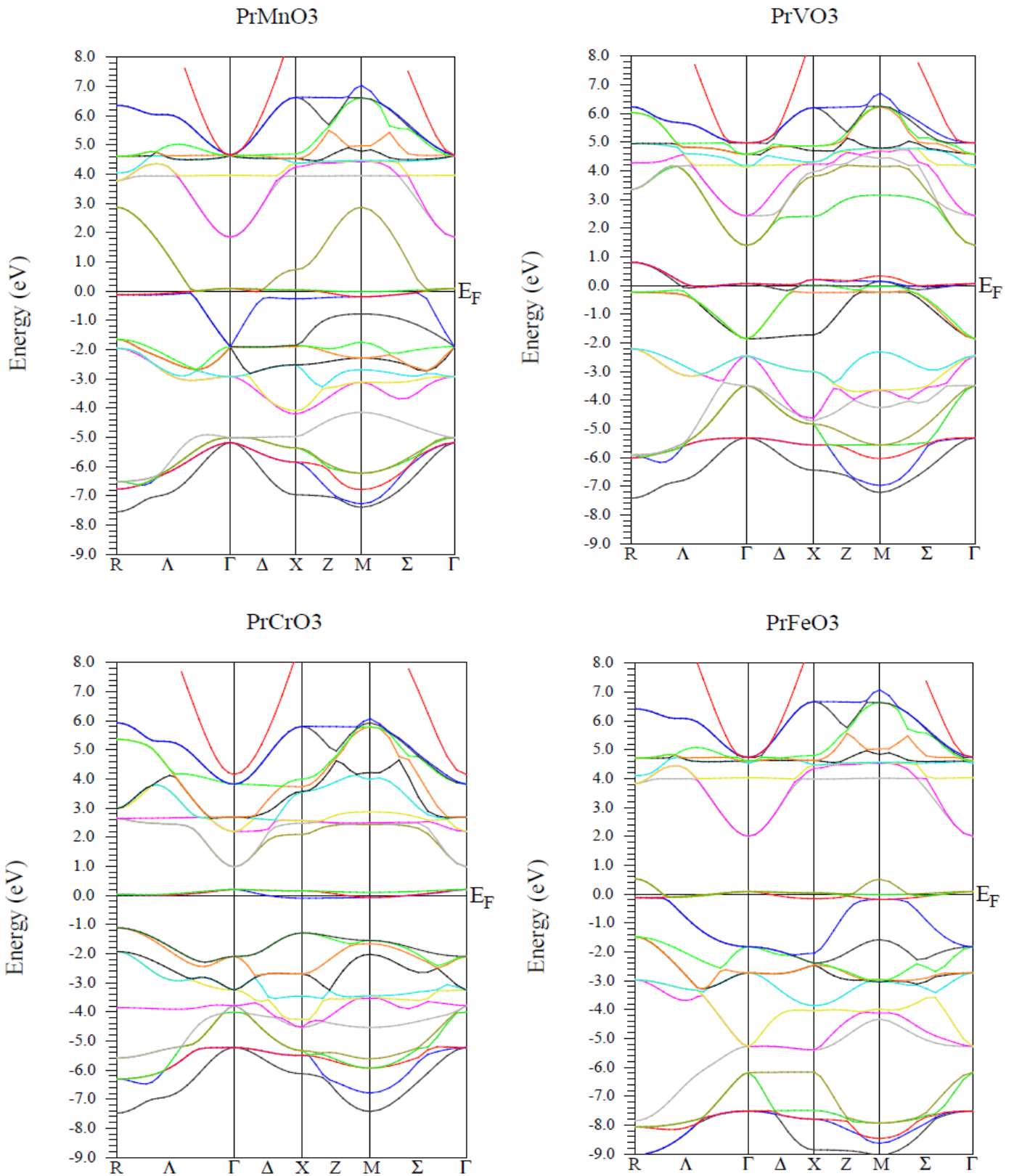


Figure III.17 Structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO₃ (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 6\text{eV}$

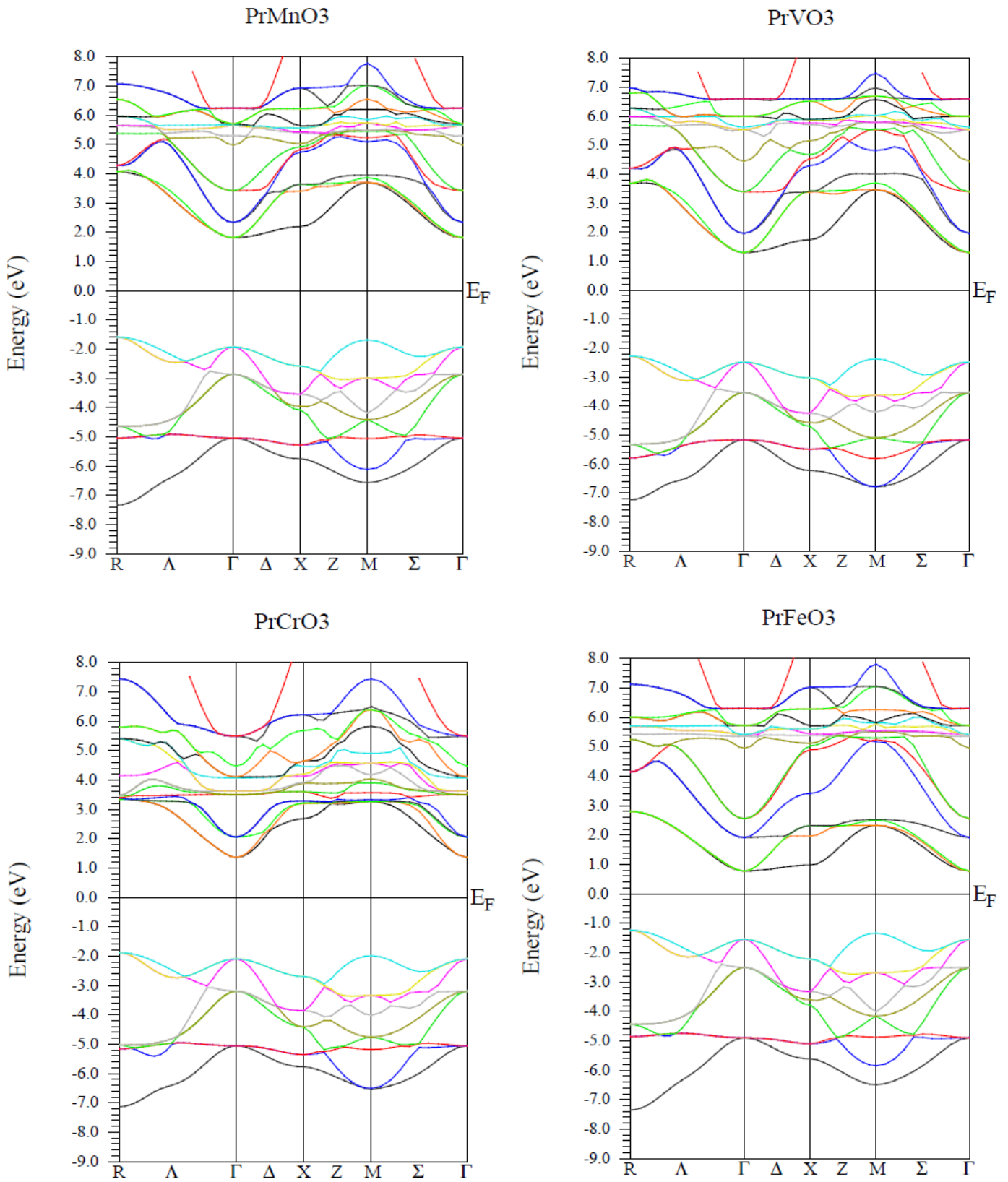


Figure III.18 Structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO₃ (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 6\text{eV}$

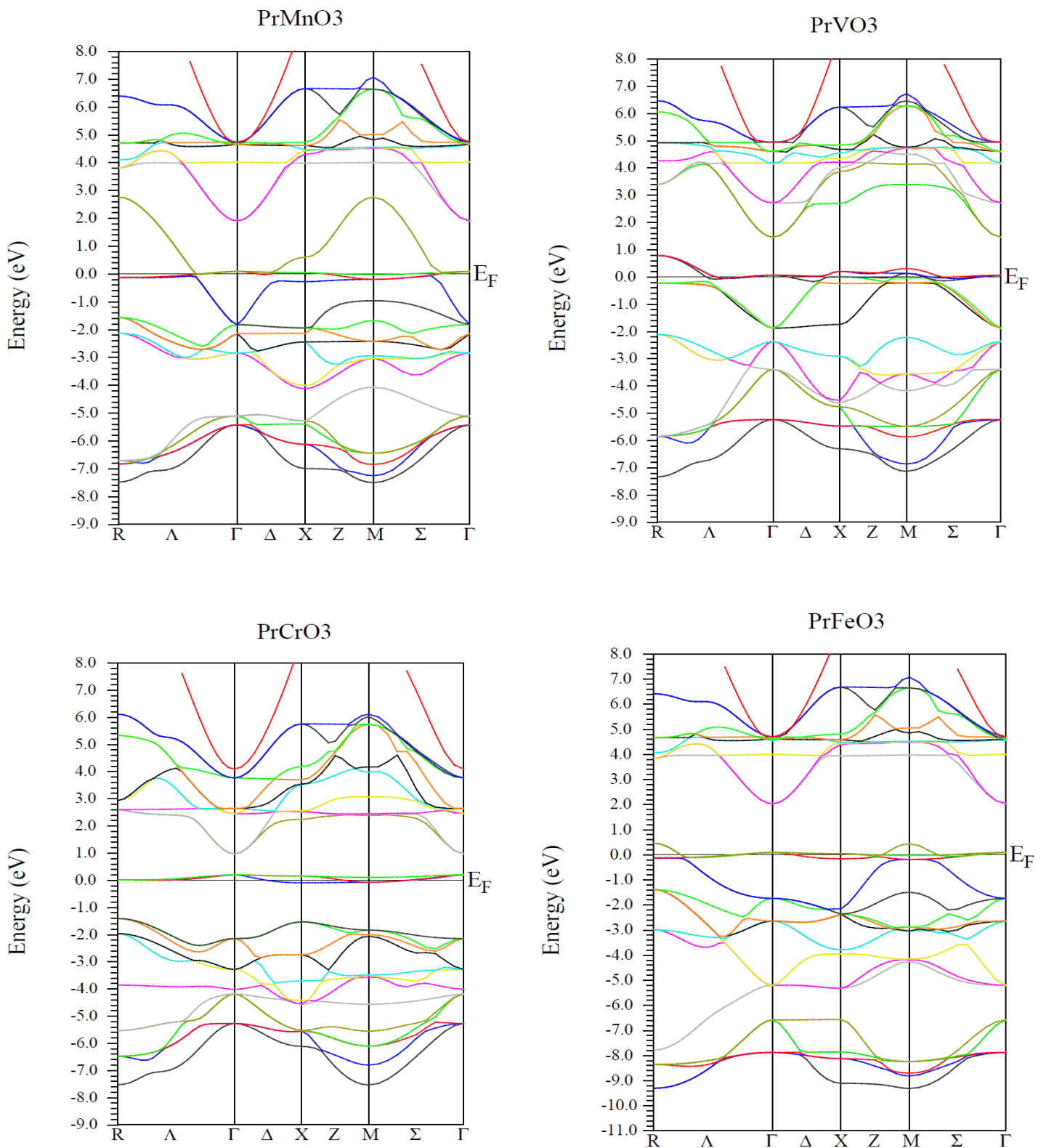


Figure III.19 Structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO₃ (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 7\text{eV}$

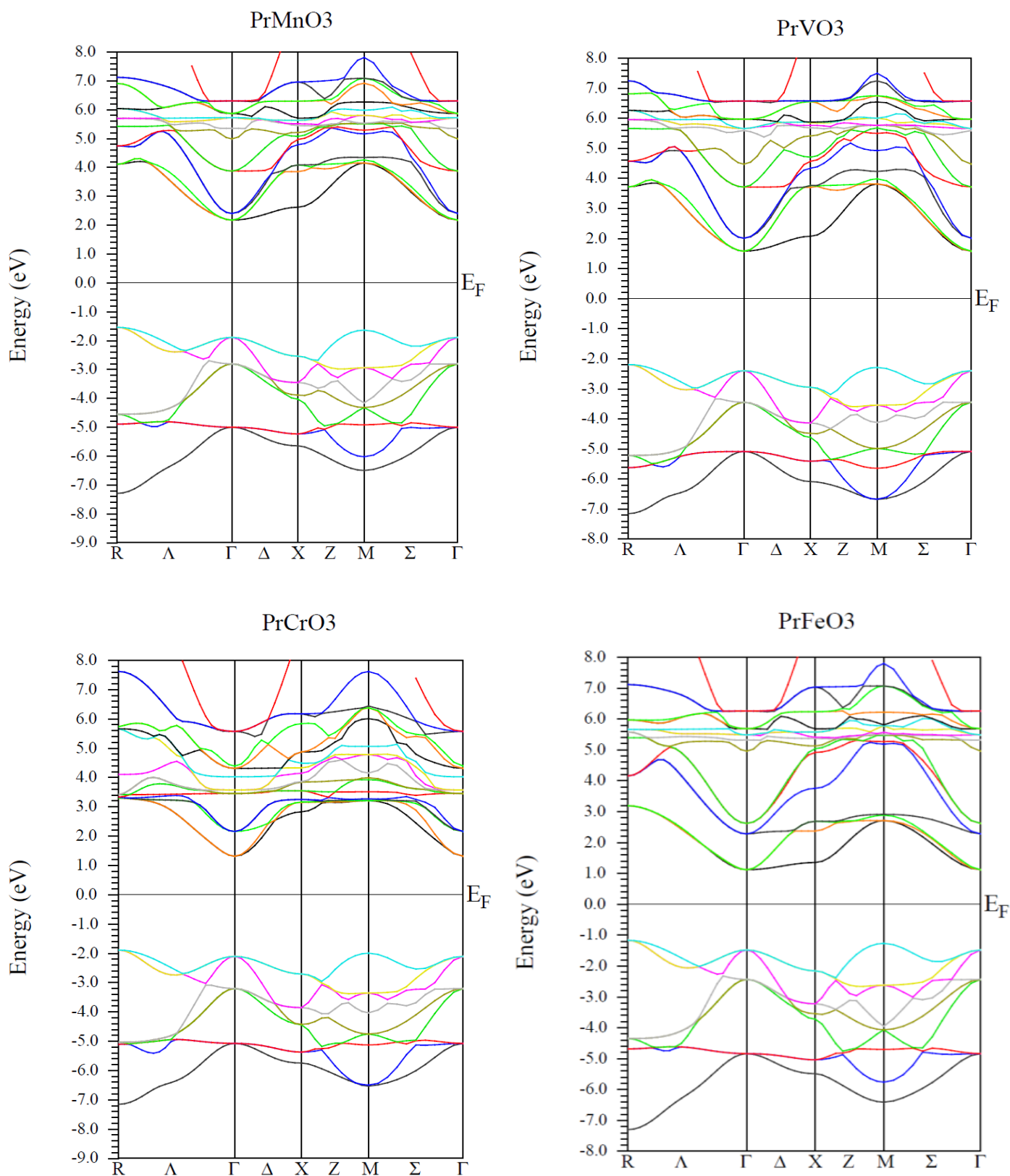


Figure III.20 Structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO₃ (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l’approximation GGA+U avec U_{eff} = 7eV

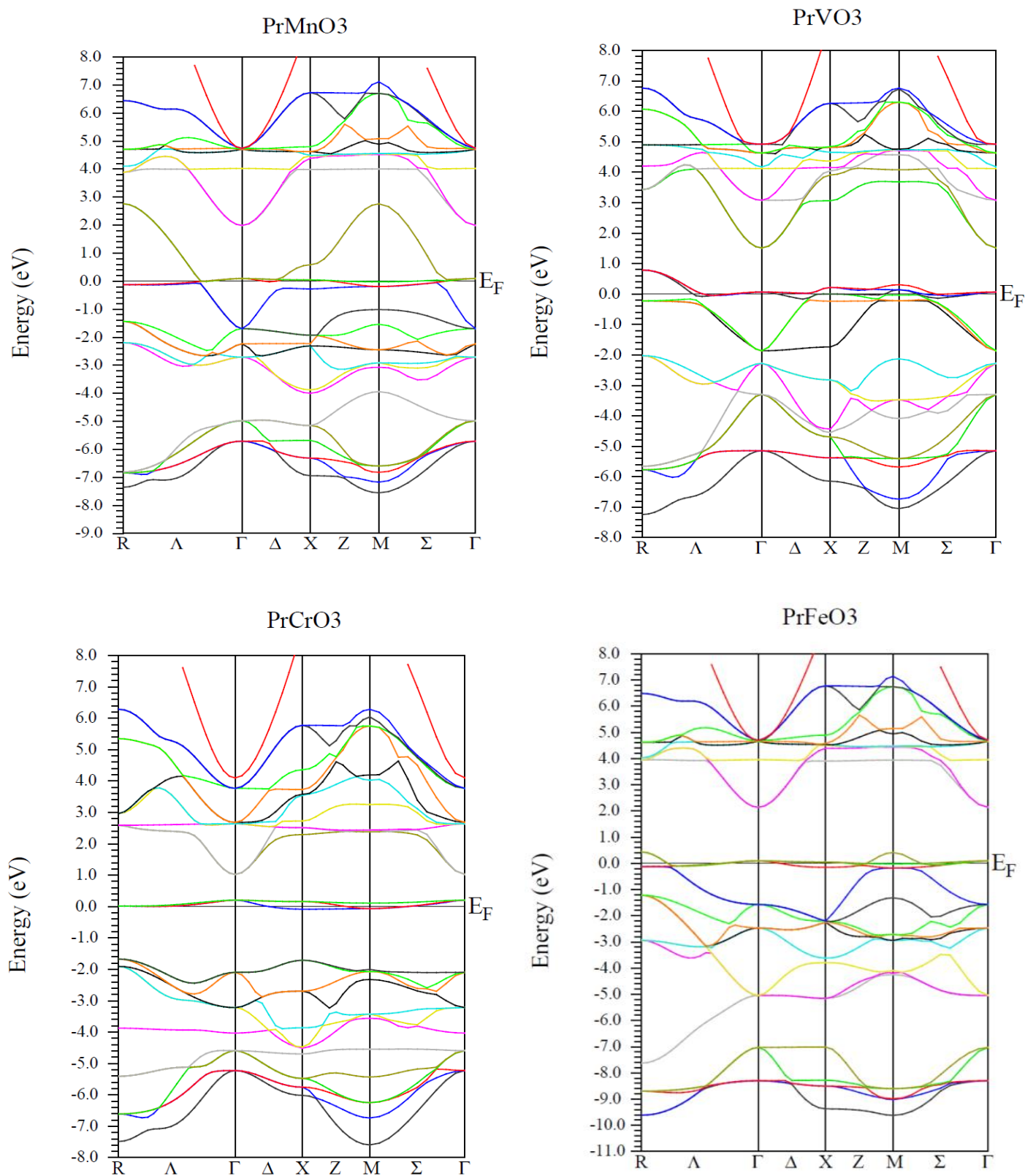


Figure III.21 Structures de bande de spin majoritaire de pérovskite cubique PrXO₃ (X= Cr, Mn, Fe, V) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 8\text{eV}$

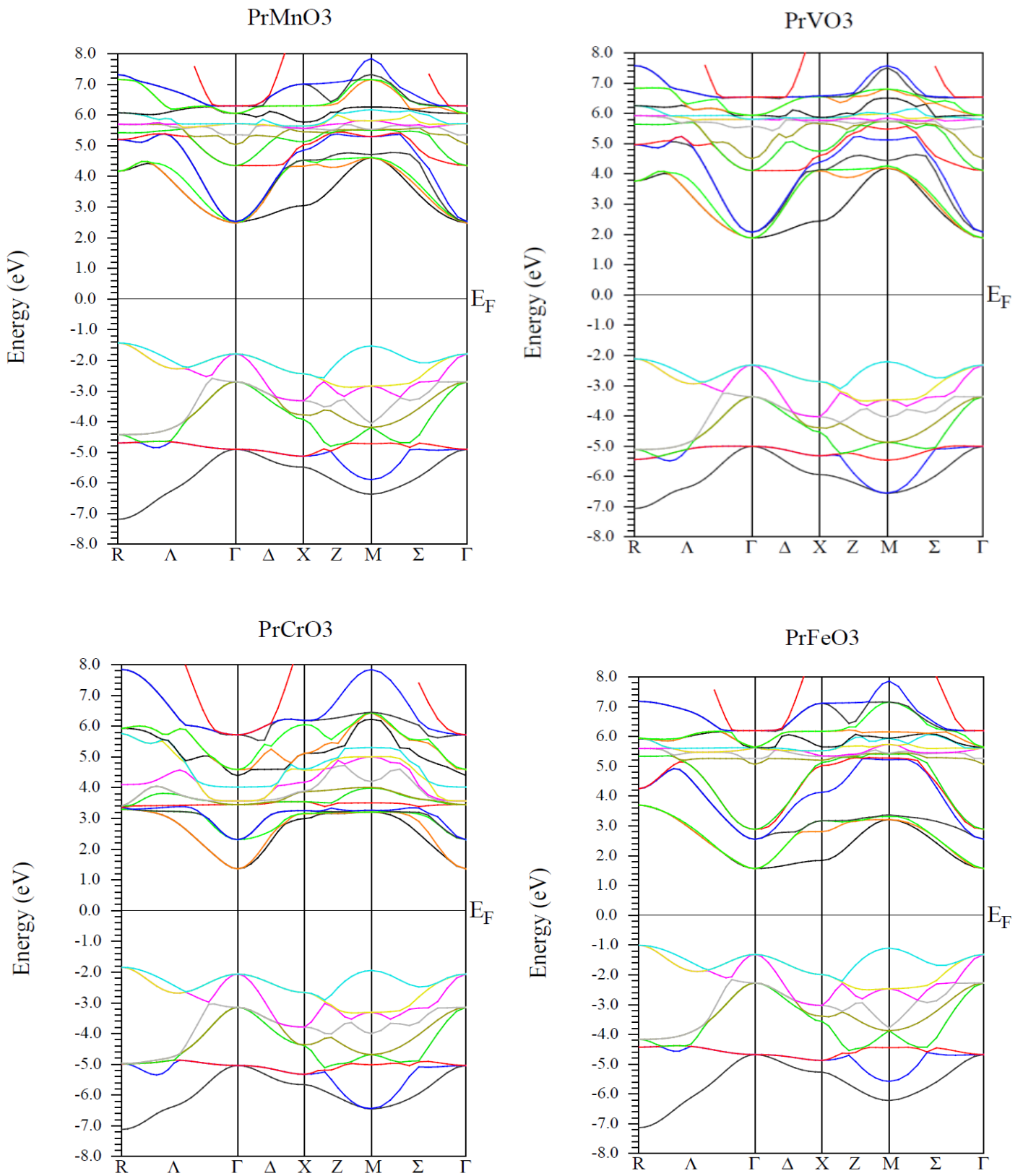


Figure III.22 Structures de bande de spin minoritaire de pérovskite cubique PrXO_3 ($X = \text{Cr, Mn, Fe, V}$) en utilisant l'approximation GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 8\text{eV}$

D'après ces figures, nous remarquons que la structure de bande à l'aide de l'approximation GGA de PrFeO_3 , PrMnO_3 et PrVO_3 a un caractère métallique puisque le niveau de Fermi dans le spin majoritaire et minoritaire traverse au moins une des bandes autorisées. Tandis que PrCrO_3 montre un comportement métallique pour le spin haut et un caractère semi-conducteur en spin bas avec un gap égale à 2.65eV, PrCrO_3 , le maximum de la bande de valence est situé au point R et le minimum de la bande de conduction est au point Γ , ce composé a un gap indirect.

D'autre part, le GGA+U indique l'apparition de la polarisation de spin, tandis que les matériaux ont un caractère métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteur pour les spins minoritaires pour le PrCrO_3 , PrMnO_3 , PrVO_3 à partir de $U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$, sauf que le PrFeO_3 indique le caractère métallique dans les spins majoritaire et minoritaire car il y a un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction, mais à partir $U_{\text{eff}} = 5\text{ eV}$ le PrFeO_3 montre un comportement métallique pour le spin haut et un caractère semi-conducteur en spin bas.

Le bas des bandes de conduction et le sommet de la valence suivent respectivement les directions Γ et R, dans la zone Brillouin qui prouve que PrXO_3 ($X = \text{Cr, Fe, Mn, V}$) présente un gap indirect avec une valeur très élevée dans les électrons de spin de minorité. Les valeurs de gap énergétique avec GGA+U sont illustrées dans le tableau III. 2 pour les spins minoritaires. Nous pouvons conclure de ces résultats que la corrélation U Hubbard affecte les positions des états électroniques. Habituellement, le GGA+U prédit un gap de bande beaucoup plus grand que GGA.

Tableau III.2: Gap énergétique calculé pour les pérovskites cubiques PrXO_3 ($X = \text{Cr, Fe, Mn, V}$).

/	$U_{\text{eff}}=2\text{eV}$	$U_{\text{eff}}=3\text{eV}$	$U_{\text{eff}}=4\text{eV}$	$U_{\text{eff}}=5\text{ eV}$	$U_{\text{eff}}=6\text{ eV}$	$U_{\text{eff}}=7\text{ eV}$	$U_{\text{eff}}=8\text{ eV}$
PrCrO₃	3.16	3.20	3.20	3.20	3.20	3.12	3.15
PrFeO₃	0	0	0	1.72	1.92	2.22	2.51
PrMnO₃	2	2.32	2.60	2.96	3.36	3.60	3.83
PrVO₃	2.64	2.88	3.04	3.28	3.52	3.60	3.94

III.4.2 Densité d'états

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes. On peut la considérer comme un moyen de déchiffrement. La détermination des spectres de densité d'états totale et partielle nous permet de :

- Mieux comprendre la structure de bande.
- Connaître la nature et les états responsables des liaisons.
- Connaître le type d'hybridation.
- Déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Afin de considérer l'origine électronique des structures de bandes, les densités d'état total(DOS) et partiel(PDOS) des perovskites cubiques d'oxyde de praseodymium PrXO_3 ($X = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{V}$) utilisant GGA et GGA+U sont tracées sur les Figures de III.23 à III.30 et le niveau d'énergie à 0 eV dans ces figures indique le niveau de Fermi.

À partir des DOS, des états substantiels au niveau de Fermi E_F peuvent être vus pour les calculs GGA qui indiquent un comportement métallique pour PrFeO_3 , PrMnO_3 PrVO_3 et un caractère semi-conducteur pour PrCrO_3 . Nous pouvons constater qu'il existe une interaction notable entre les états X 3d et Pr 4f. Plus précisément, la minorité de l'orbitale X 3d est plus hybridée avec la majorité de l'orbitale Pr 4f.

Une démonstration améliorée du lien puissant entre l'orbite 3d (de l'atome X) et l'orbitale 4f (de l'atome Pr) peut être réalisée par approximation GGA+U. La structure électronique de PrFeO_3 , PrMnO_3 PrVO_3 passent du métallique au semi-métallique alors qu'elle reste semi-conducteur pour PrCrO_3 . En effet, la densité totale des états montre un caractère semi-conducteur de PrXO_3 ($X = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{V}$) (de $U_{\text{eff}} = 5$ eV pour PrFeO_3 et de $U_{\text{eff}} = 2$ eV pour PrCrO_3 , PrMnO_3 et PrVO_3). Le spin de la minorité a une attitude isolante, lorsque la rotation de la majorité prouve une propriété de conducteur.

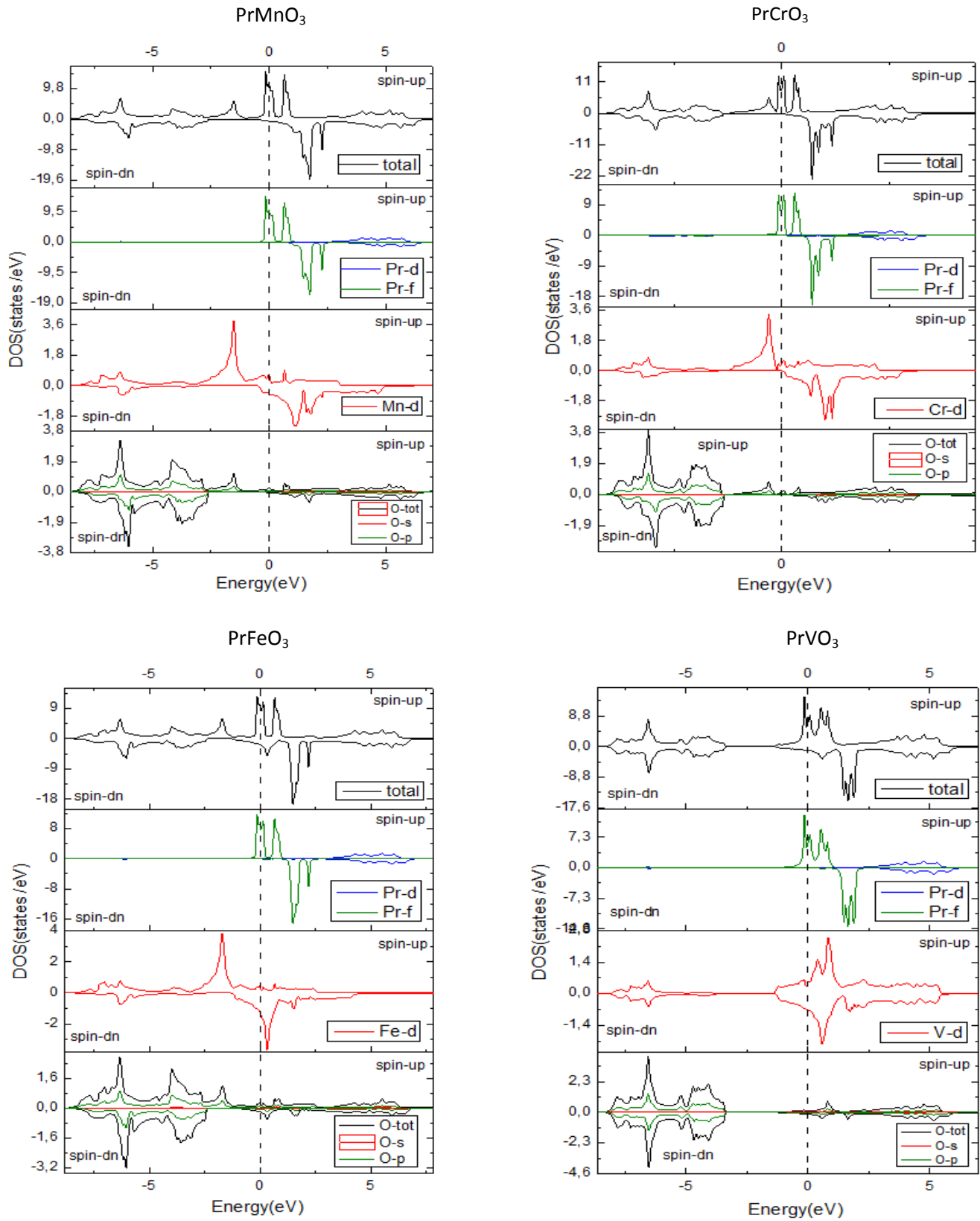


Figure III.23 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO₃ (X = Cr, Fe, Mn, V) en utilisant l'approximation GGA, le niveau fermi est définie sur zéro

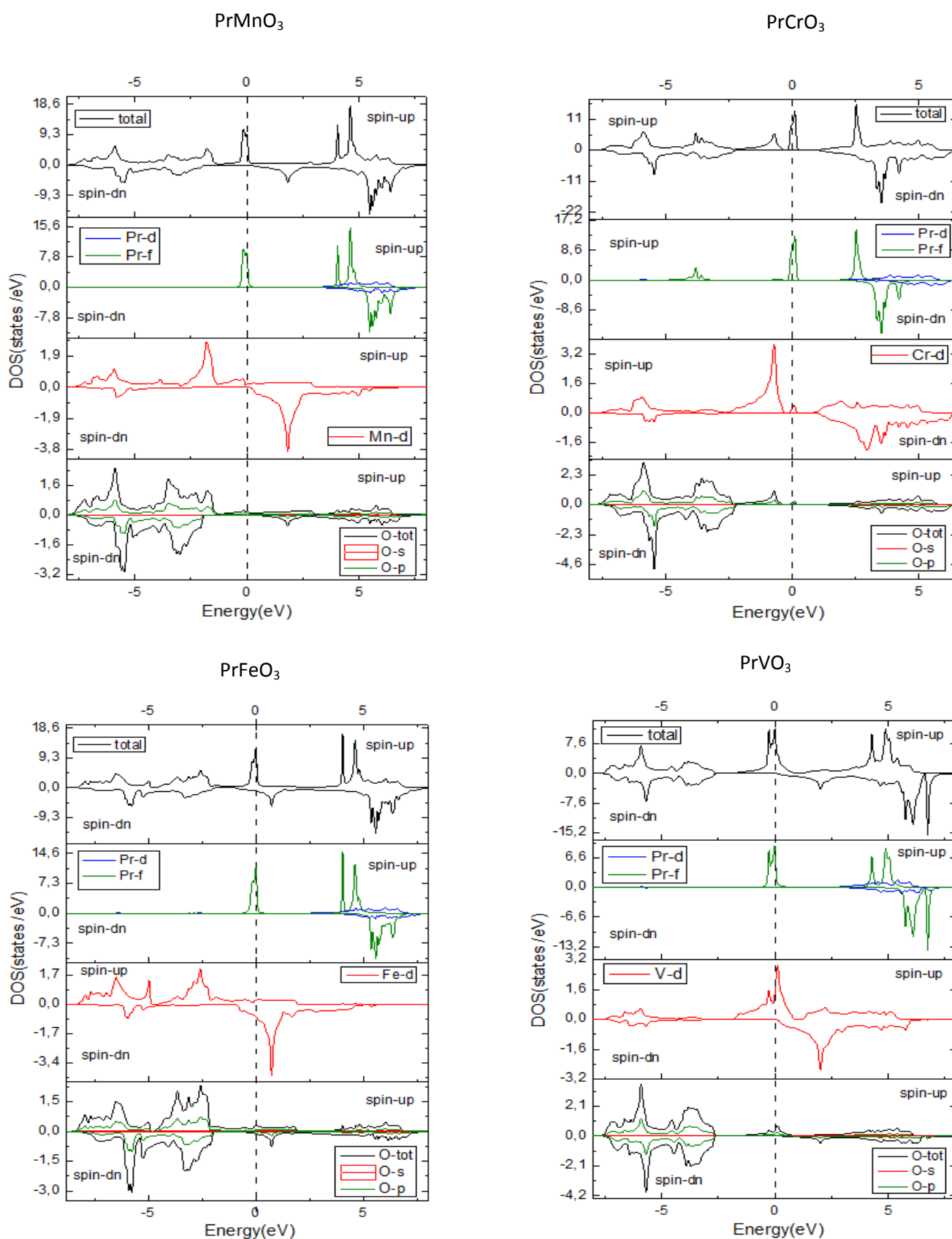


Figure III.24 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO₃ (X = Cr, Fe, Mn, V) en utilisant l'approximation GGA+U ($U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$), le niveau fermi est défini sur zéro

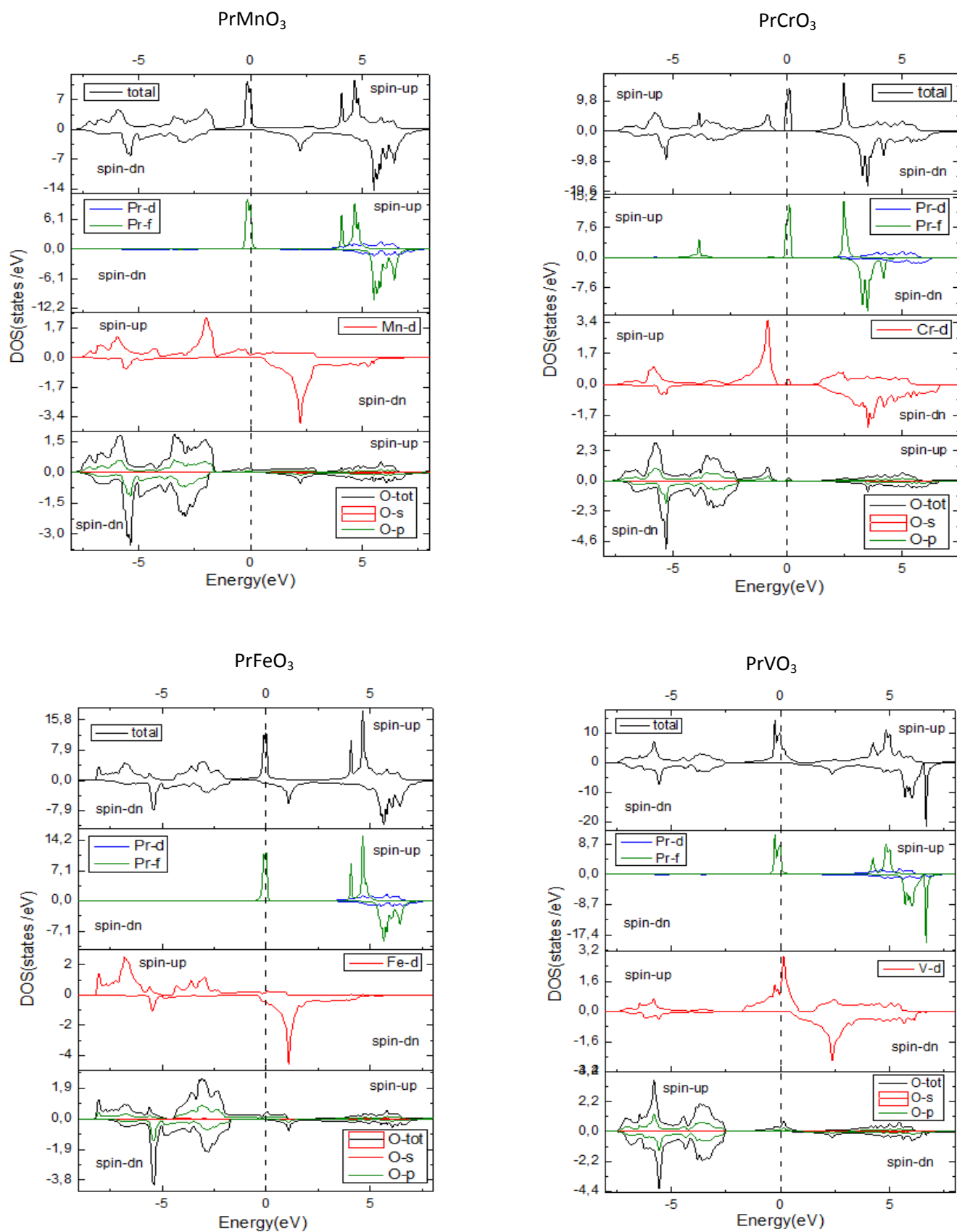


Figure III.25 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO_3 ($X = \text{Cr, Fe, Mn, V}$) en utilisant l'approximation GGA+U ($U_{\text{eff}} = 3\text{eV}$), le niveau fermi est défini sur zéro

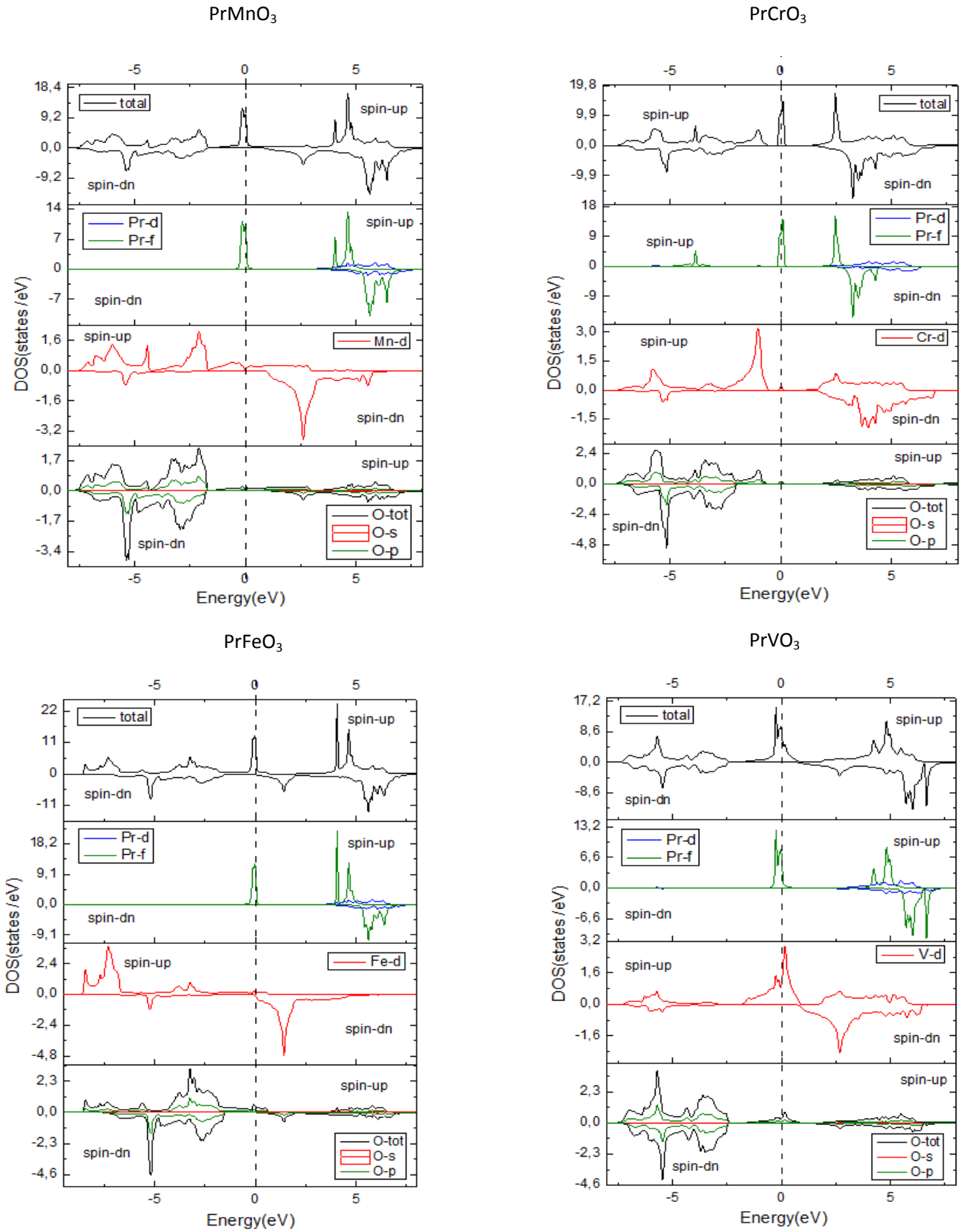


Figure III.26 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO₃ (X = Cr, Fe, Mn, V) en utilisant l'approximation GGA+U ($U_{\text{eff}} = 4\text{eV}$), le niveau fermi est défini sur zéro

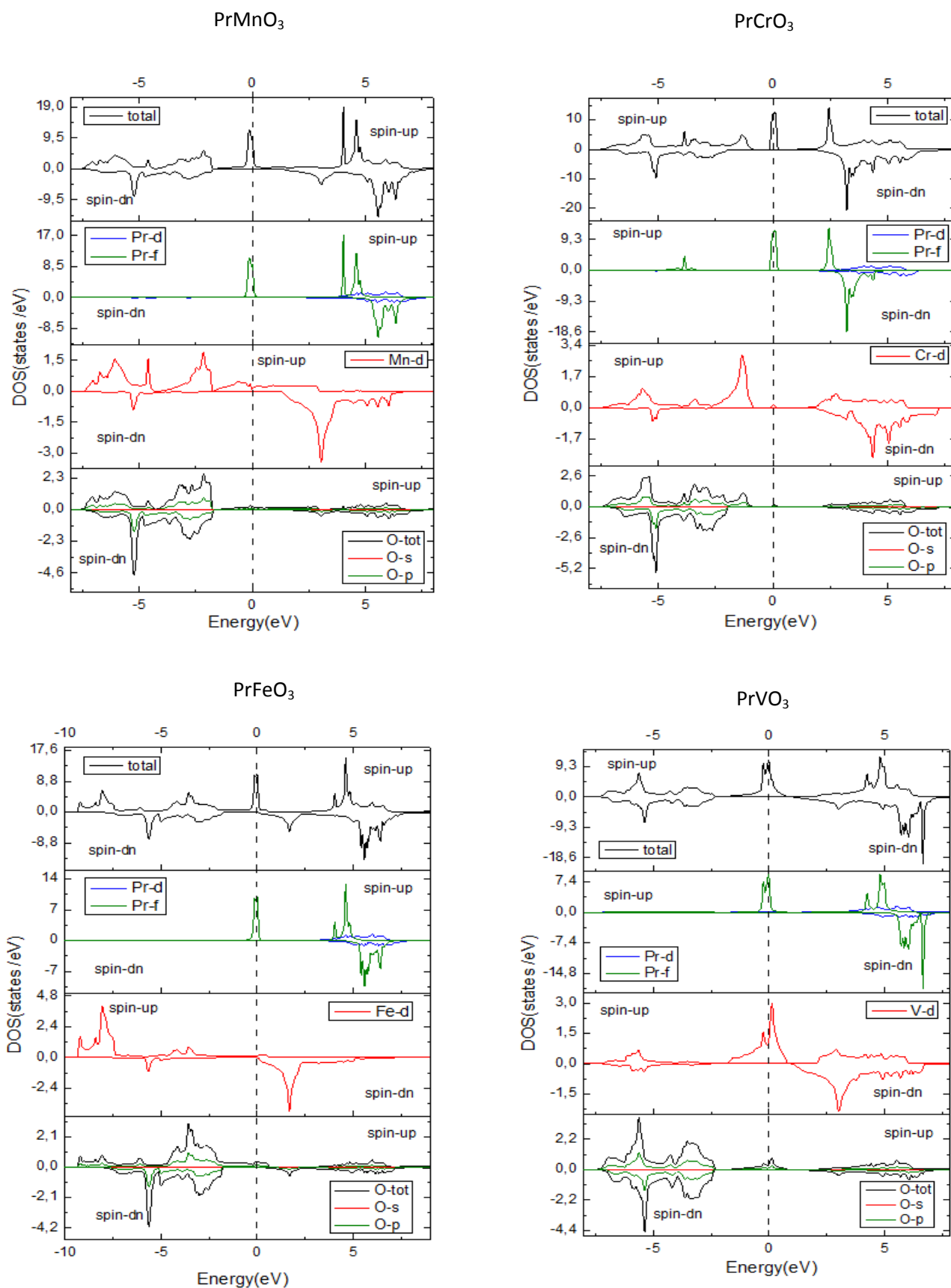


Figure III.27 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO₃ (X = Cr, Fe, Mn, V) en utilisant l'approximation GGA+U (U_{eff} = 5eV), le niveau fermi est défini sur zéro

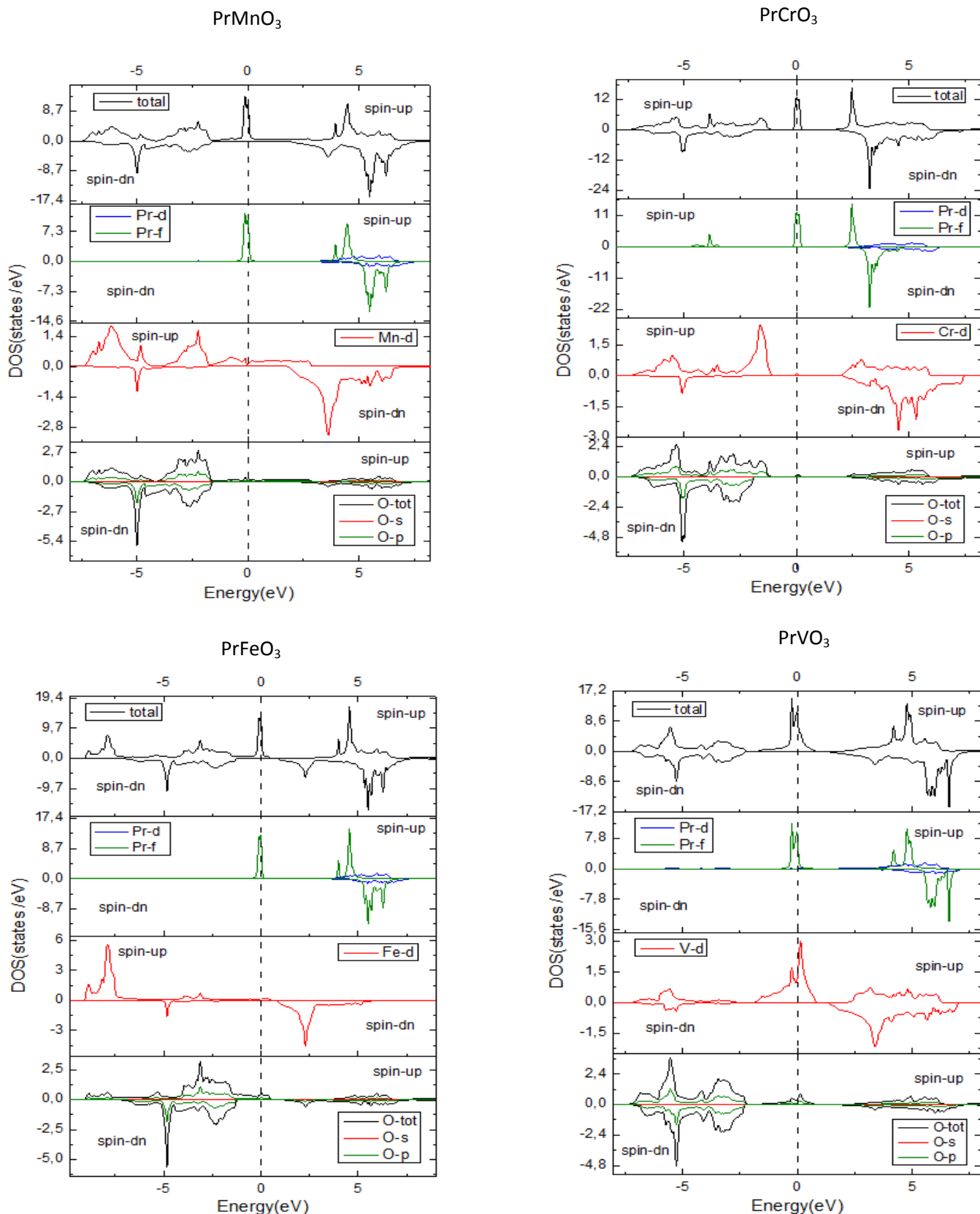


Figure III.28 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO₃ (X = Cr, Fe, Mn, V) en utilisant l'approximation GGA+U (U_{eff}=6 eV), le niveau fermi est défini sur zéro

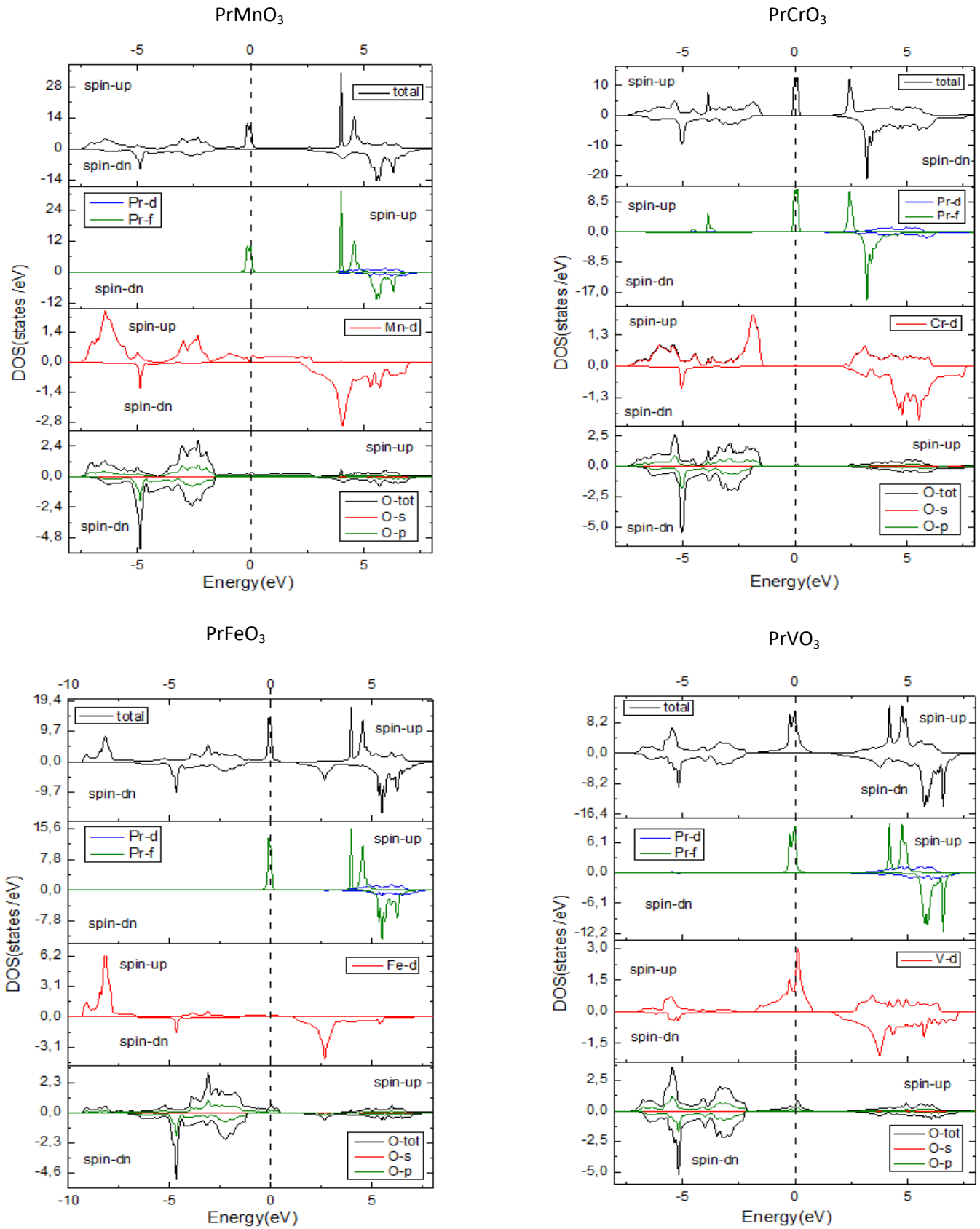


Figure III.29 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO₃ (X = Cr, Fe, Mn, V) en utilisant l'approximation GGA+U ($U_{\text{eff}}=7\text{eV}$), le niveau fermi est défini sur zéro

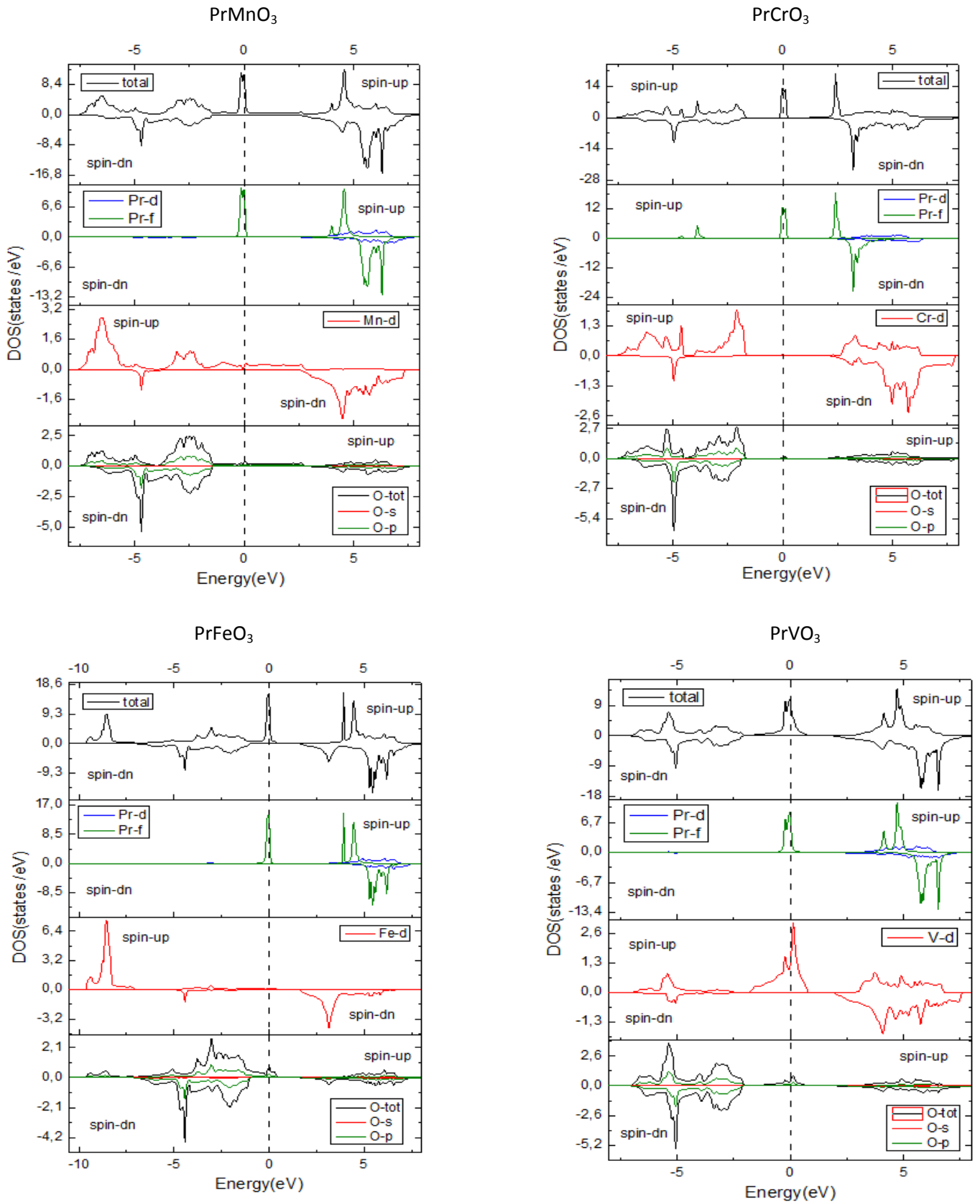


Figure III.30 La densité des états totale et partielle de pérovskite cubique PrXO₃ (X = Cr, Fe, Mn, V) en utilisant l'approximation GGA+U ($U_{\text{eff}}=8\text{eV}$), le niveau fermi est défini sur zéro

Pour le PrMnO_3 , la densité d'état totale montre clairement l'existence de deux régions pour la GGA et GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$ et trois régions pour la GGA+U à partir de $U_{\text{eff}} = 3\text{eV}$ ces régions sont comme suit : dans la GGA et GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$; la première région comprise entre $[-8.30\text{ eV}, -1.25\text{ eV}]$ est dû aux états $Mn-d$, $O-p$. La seconde région compris entre $[-1.25\text{ eV}, 7\text{ eV}]$ est dominée principalement par les états $Pr-f$, $Mn-d$, avec une faible contribution des états $O-p$.

Dans la GGA+U partir de $U_{\text{eff}} = 3\text{eV}$; la première et la dernière région ont contribué par les même états présenté dans la GGA tandis que la seconde région dû essentiellement aux états $Pr-f$, avec une faible contribution des états $Mn-d$.

L'examen des spectres des densités d'états totales (DOS) du PrCrO_3 montrent l'existence de deux régions pour l'approximation GGA et trois régions pour GGA+U avec des légères différences dans l'intervalle des régions et le gap énergétique.

Pour GGA on remarque que la première localisé entre $[-8\text{ eV}, -2.30\text{ eV}]$ est constituée d'états $Cr-d$ avec des états $O-p$, et l'autre compris entre $[-2.30\text{ eV}, 6.80\text{ eV}]$ est dominée principalement par des états $Pr-f$, $Cr-d$.

Les trois régions pour GGA+U sont comme suite :

- La 1^{ère} région entre $[-7.60\text{ eV}, -0.4\text{ eV}]$ résulte d'un mélange des états $Cr-d$ et $O-p$
- La 2^{ème} région située entre $[-0.4\text{ eV}, 0.4\text{ eV}]$ dû essentiellement aux états $Pr-f$
- la dernière région localisée entre $[1.60\text{ eV}, 7.20\text{ eV}]$ résulte d'un mélange des états $Pr-f$, $Cr-d$

Pour le PrVO_3 , on remarque l'existence de deux régions pour les deux approximations GGA et GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 2$ et 3eV par contre les résultats obtenus par GGA+U à partir de $U_{\text{eff}} = 4\text{eV}$ montre un éclatement des états qui résulte la présence de 3 régions. Les deux régions obtenues par GGA et GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 2$ et 3eV ont une large région comprise entre $[-8.30\text{ eV}, -3.30\text{ eV}]$ (GGA), $[-7.60\text{ eV}, -2.50\text{ eV}]$ (GGA+U) dominé par des états $V-d$, $O-p$ et une région compris entre $[-1.25\text{ eV}, 6.30\text{ eV}]$ (GGA), $[-1.60\text{ eV}, 7.60\text{ eV}]$ (GGA+U) dû essentiellement aux états $Pr-f$ et $V-d$.

Les trois régions obtenues par GGA+U à partir de $U_{\text{eff}} = 4\text{eV}$ sont localisées comme suit :

La première est contribué par les même états présenté dans la GGA tandis que la seconde région est divisée en deux partie : une compris entre $[-1.60\text{ eV}, 1\text{ eV}]$ résulte d'un mélange des états $Pr-f$, et $V-d$ et l'autre entre $[1.60\text{ eV}, 7.60\text{ eV}]$ dû essentiellement des états $Pr-f$, $V-d$ avec une faible contribution des états $O-p$

Pour le PrFeO_3 les résultats de densité d'état total obtenus par la GGA montre l'existence de deux régions. La première région compris entre $[-8.60\text{eV}, -1.36\text{ eV}]$ est composée principalement des états $Fe-d$, $O-p$ et la seconde région compris entre $[-1.36\text{ eV}, 7\text{ eV}]$ est dominée par les états $Fe-d$, $Pr-f$. Cependant, les résultats des densités d'états totales obtenus par la GGA+U exposent trois régions pour $U_{\text{eff}} = 2$ jusqu'à 5 eV et 4 régions ($U_{\text{eff}} = 6, 7$ et 8eV).

- Les trois régions pour $U_{\text{eff}} = 2$ jusqu'à 6 eV sont :

La première est constituée par des états $Fe-d$, $O-p$ tandis que la seconde est dominée principalement par des états $Fe-d$, $Pr-f$ et la troisième région dû essentiellement au $Pr-f$, avec une faible contribution des états $Fe-d$, $O-p$.

- Les quatre régions obtenues par GGA+U ($U_{eff} = 6, 7$ et $8eV$) sont localisées comme suit:
 - Entre $[-9.55 eV, -3.57 eV]$ dû essentiellement aux états $Fe-d$.
 - Entre $[-3.57 eV, -0.90 eV]$ est dominé par des états $O-p$, avec une faible contribution des états $Fe-d$.
 - Entre $[-0.45 eV, 0.45 eV]$ est composée principalement des états $Pr-f$.
 - Entre $[1.36 eV, 8.18 eV]$ résulte d'un mélange des états $Pr-f$ et $Fe-d$.

D'après ces résultats, on peut conclure que :

- Il ya un éclatement des états lors d'une approximation à une autre.
- les états responsables du caractère métallique dans le spin up sont $Pr-f$.
- la bande de valence est dominée principalement par les états $Mn-d$, $O-p$ tandis que la bande de conduction est composé par les états $Pr-f$, $Mn-d$, avec une très légère contribution des états $O-p$.
- Le gap indirect indiqué dans le spin down par l'approximation GGA+U est dû principalement aux états $X-d$ ($X= Mn, Cr, Fe, V$) situés dans la bande de valence et des états $Pr-f$ situés dans la bande de conduction ce qui confirme la nature semi-conducteur du matériau $PrXO_3$.

III.4.3 La densité de charge électronique

La densité de charge électronique est définie comme étant la probabilité de trouver un électron de charge e dans une certaine région de l'espace. De plus, les cartes de densité de charge servir comme un outil complémentaire pour décrire et expliquer le transfert de charge et visualiser la nature des liaisons chimiques (ionique, covalente, métallique...). Ce qui mène à une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié.

Pour expliquer la nature et le caractère des liaisons dans les matériaux étudiés : $PrMnO_3$, $PrCrO_3$, $PrFeO_3$ et $PrVO_3$ nous avons calculé les densités de charge totales dans le plan $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ pour les spins up et down en utilisant les approximations GGA, GGA+U avec variation du U_{eff} en phase FM. Les figures III.31 à III.38 présentent les distributions des densités de charge située dans le plan $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ pour les deux spins.

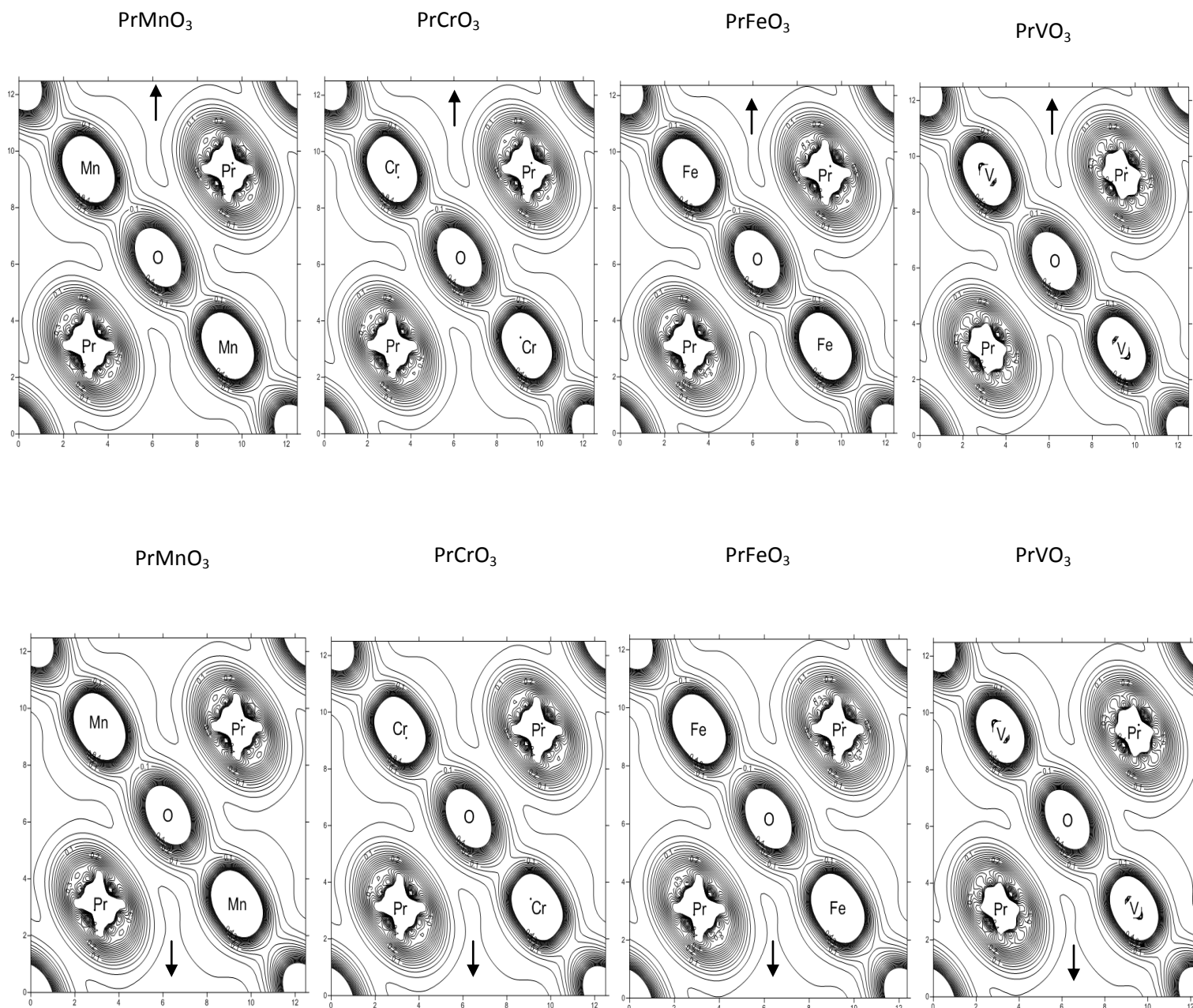


Figure III.31 : Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 ($X = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$) à l'aide de GGA

↑ : Spin haut.

↓ : Spin bas.

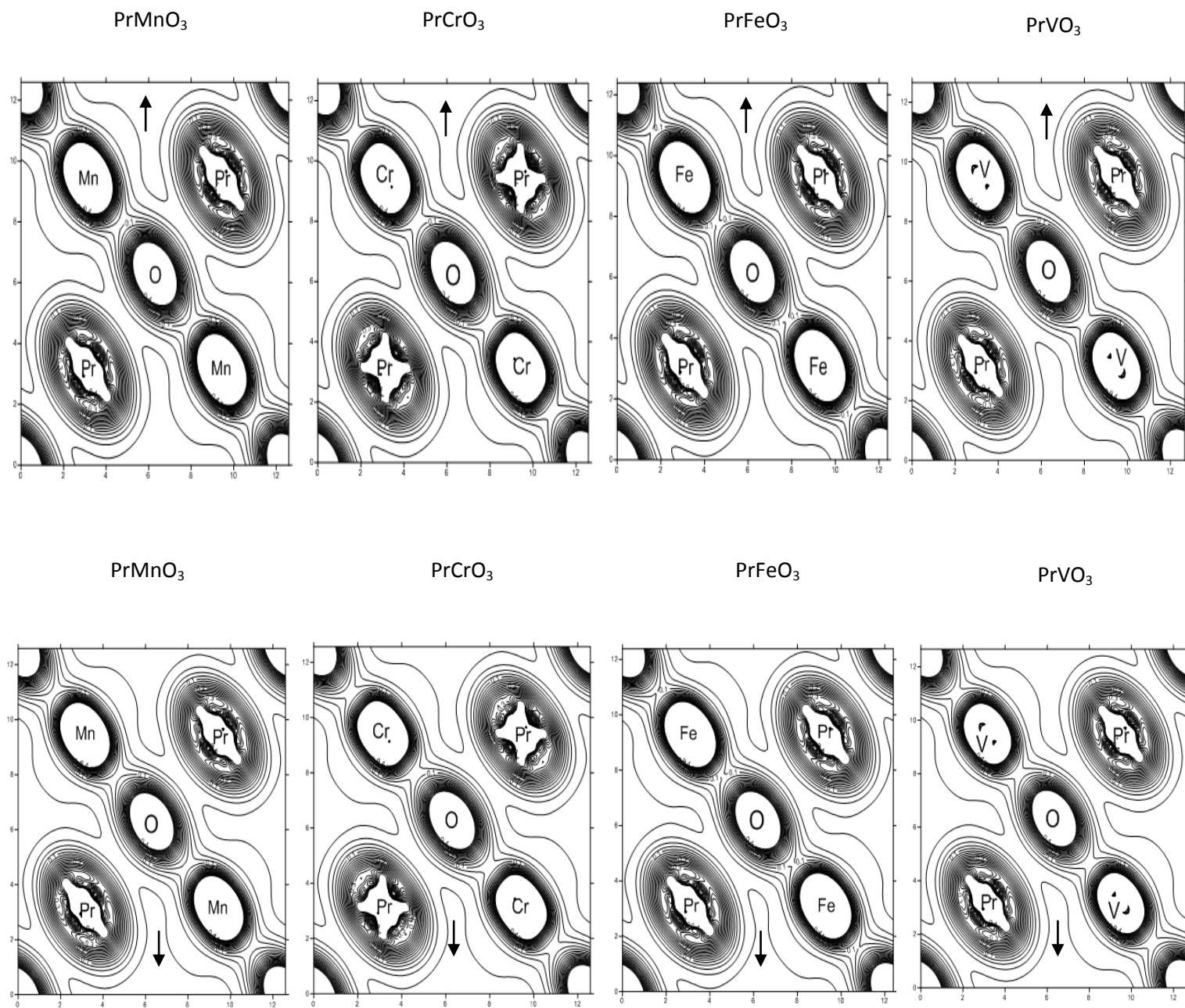


Figure III.32 Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 ($X = \text{Cr, Fe, Mn, V}$) à l'aide de GGA+U (avec $U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$)

↑ : Spin haut.

↓ : Spin bas.

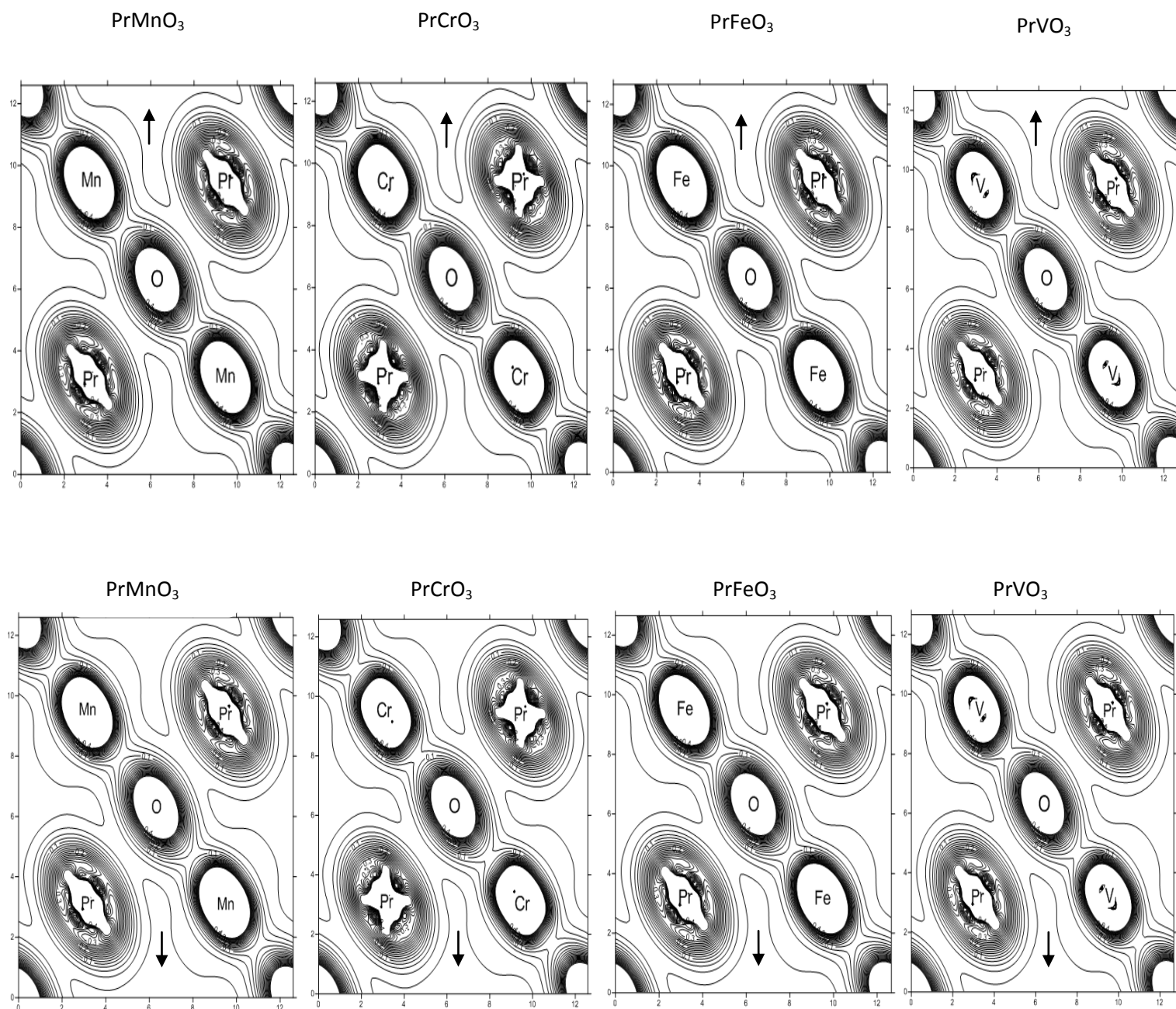


Figure III.33 Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 ($X = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$) à l'aide de GGA+U (avec $U_{\text{eff}}=3\text{eV}$)

↑ : Spin haut.

↓ : Spin bas.

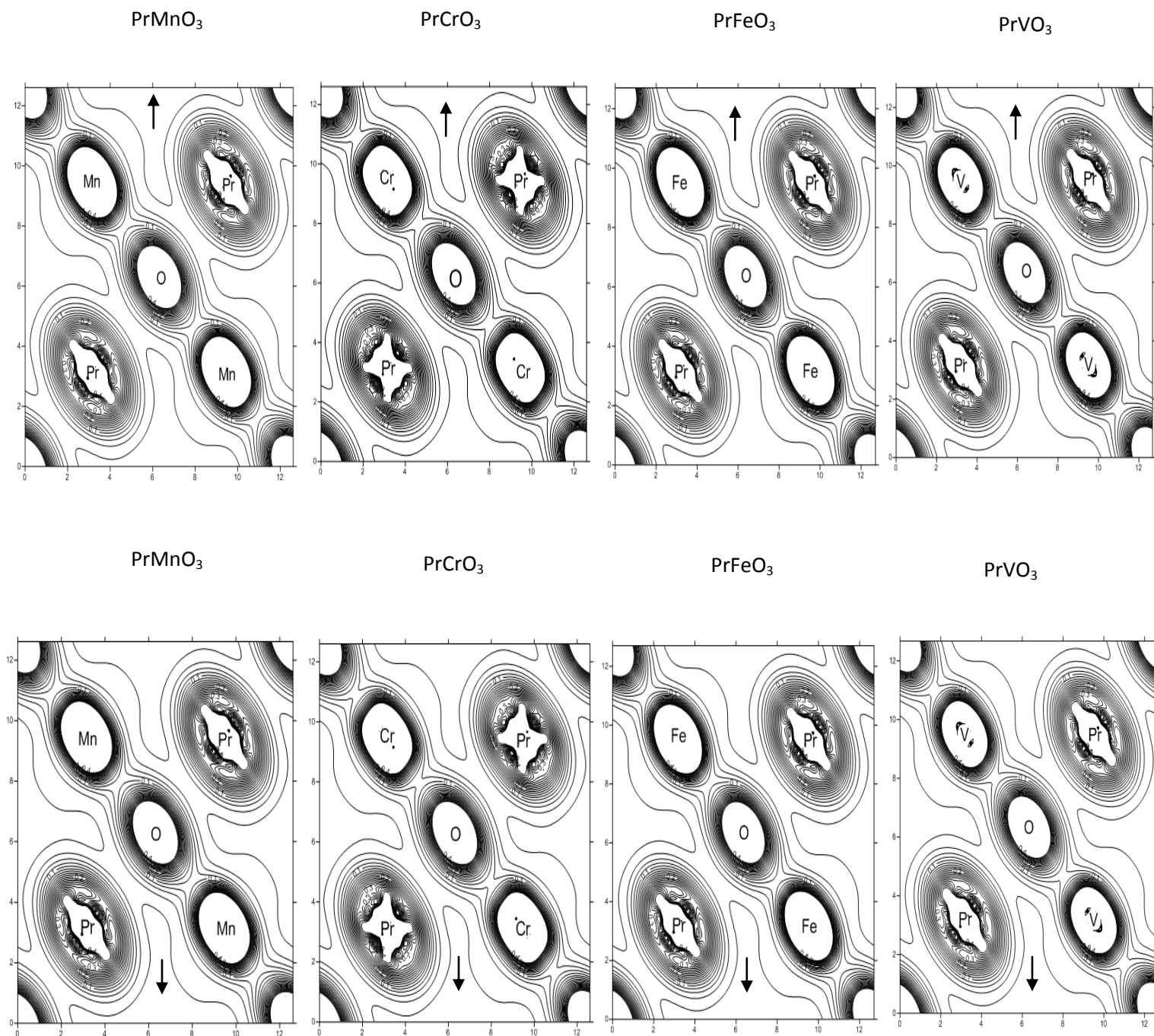


Figure III.34 Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 ($X = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$) à l'aide de GGA+U (avec $U_{\text{eff}} = 4\text{eV}$)

↑ : Spin haut.

↓ : Spin bas.

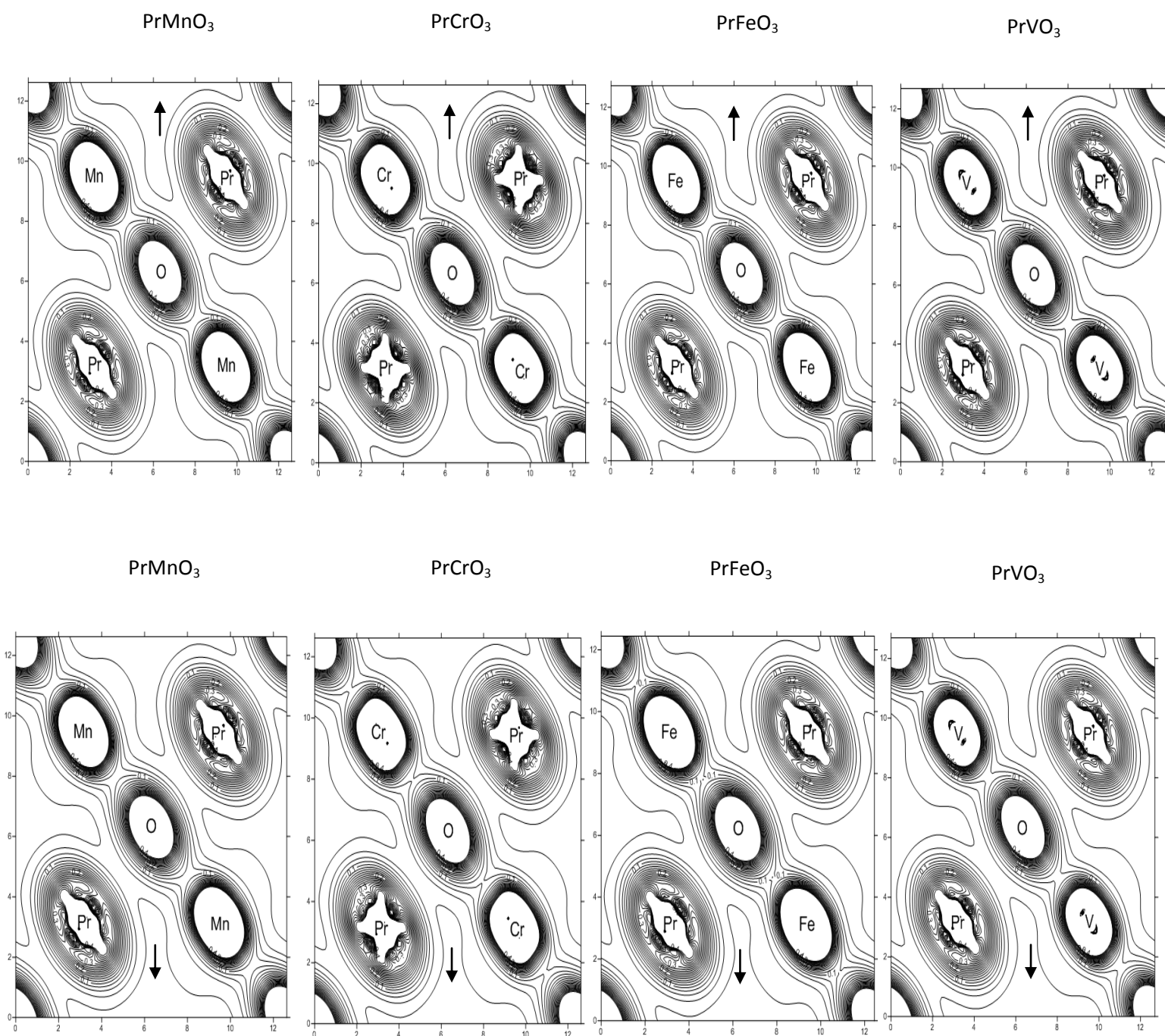


Figure III.35 Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 ($X = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$) à l'aide de GGA+U (avec $U_{\text{eff}} = 5\text{eV}$)

↑ : Spin haut.

↓ : Spin bas.

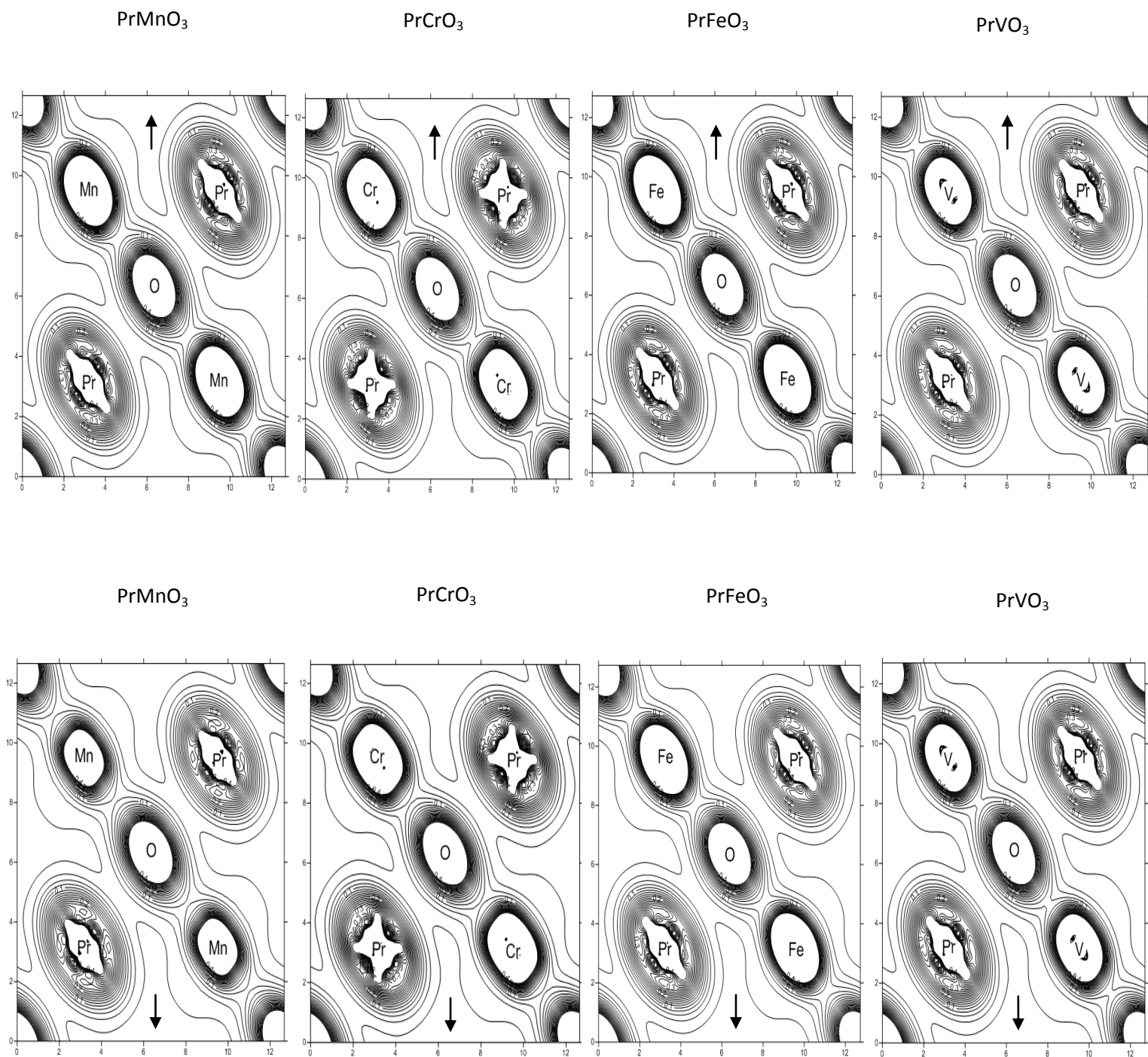


Figure III.36 Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 ($X = \text{Cr, Fe, Mn, V}$) à l'aide de GGA+U (avec $U_{\text{eff}} = 6\text{eV}$)

↑ : Spin haut.

↓ : Spin bas.

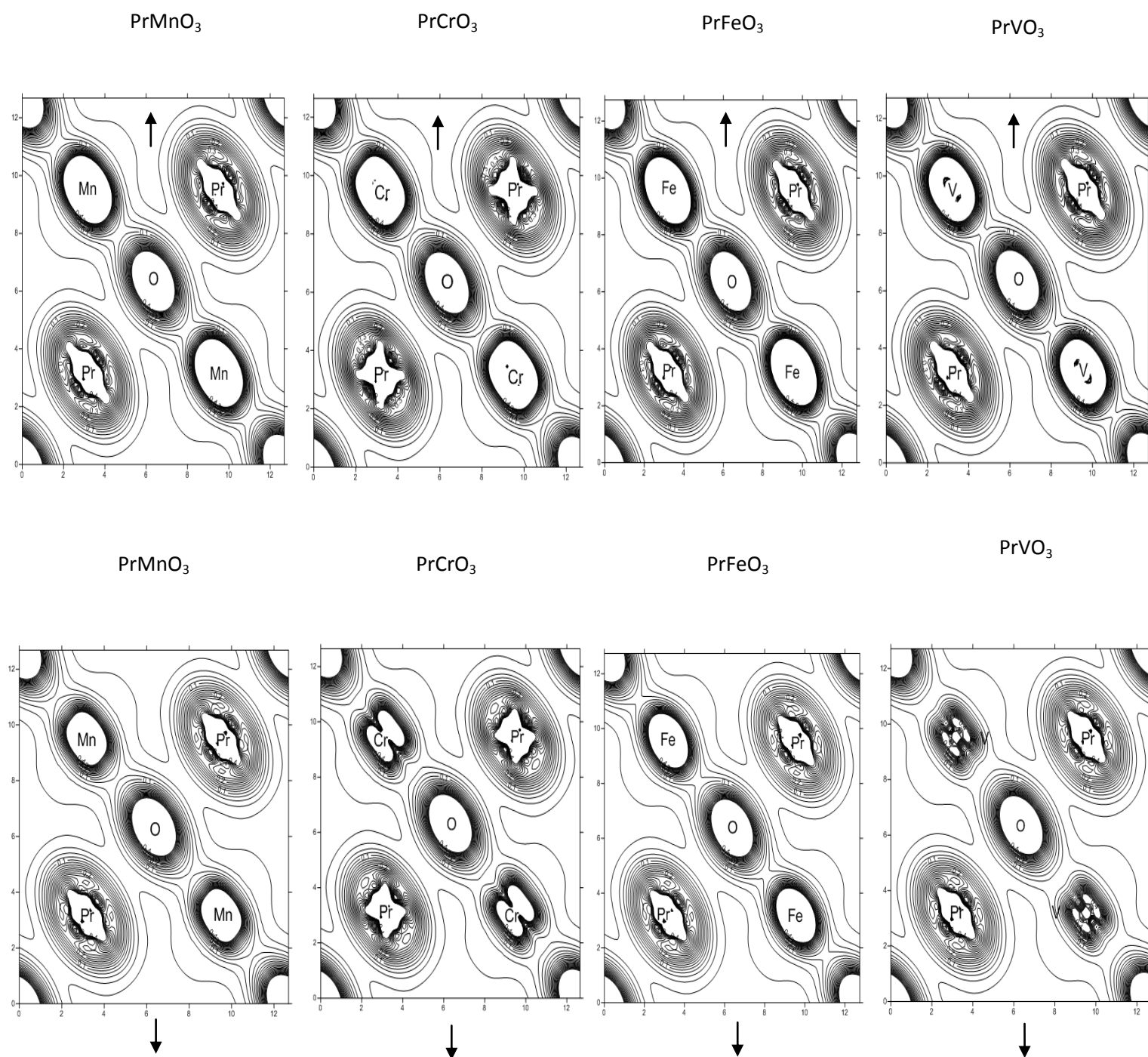


Figure III.37 Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 ($X = \text{Cr, Fe, Mn, V}$) à l'aide de GGA+U (avec $U_{\text{eff}} = 7\text{eV}$)

↑ : Spin haut.

↓ : Spin bas.

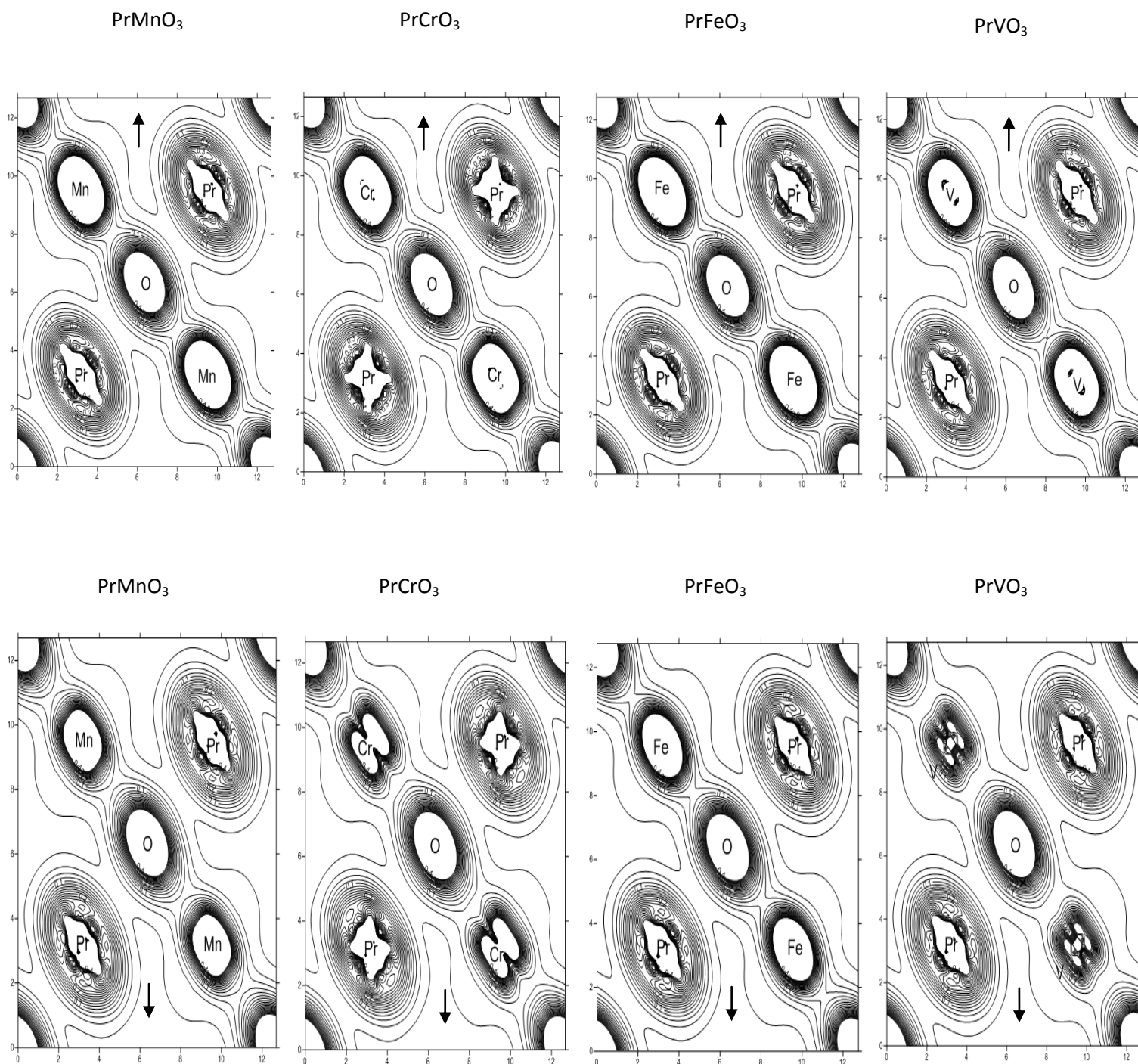


Figure III.38 Densité de charge pour les états de spin haut et spin bas de PrXO_3 ($X = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$) à l'aide de GGA+U (avec $U_{\text{eff}} = 8\text{eV}$)

\uparrow : Spin haut.

\downarrow : Spin bas.

Ces figures indiquent clairement le caractère ionique de la liaison Pr–O en raison de l'interaction faible entre les orbitales Pr (f) et O (p). Aussi, nous pouvons observer un maximum de densité de charge entre les atomes X et O dans les spins up tandis que pour les spins down on remarque une diminution de la densité de charge ce qui suggère que la liaison entre X–O est covalente, l'effet d'hybridation des états X (d) et O (p) conduit essentiellement à la covalence. Finalement, la répartition de charge est principalement concentrée autour des sphères atomiques tandis qu'elle est absente dans les régions interstitielles. Donc, à partir de tout ça, on peut conclure que les liaisons dans les simples pérovskites PrMnO₃, PrCrO₃, PrVO₃ et PrFeO₃ se caractérisent par une mixture covalente-ionique.

III.5 Propriétés magnétique

Les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable, ils sont présents partout en électromécanique, électricité et en électronique. D'autre part, le magnétisme résulte des charges qui sont en mouvement et occupe une place remarquable dans la description des propriétés fondamentales de la matière [25]. Pour cela, dans cette partie, nous allons aborder des notions en magnétisme et quelques définitions de différentes catégories de magnétisme pour faciliter la lecture de ce travail de thèse.

III.5.1 Le moment magnétique

L'origine du moment magnétique dans un atome est l'état quantique de spin des électrons et le mouvement orbital des électrons autour du noyau. Donc, chaque électron possède deux moments différents : le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin auxquels sont associés respectivement des moments magnétiques :

- Le moment magnétique orbital : $\vec{\mu}_l = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}$ où $\mu_B = 9,87 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$ est le magnéton de Bohr et \hbar la constante de Planck réduite.
- Le moment magnétique de spin : $\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s}$ où g est le facteur de Landé qui vaut environ 2 dans le cas de l'électron.

Lorsque la somme des moments magnétiques est nulle (tous les électrons sont appariés) l'atome ou l'ion, est diamagnétique. Dans le cas contraire (les électrons non appariés) l'atome ou l'ion est paramagnétique.

III.5.2 Les différentes formes de magnétisme [26]

D'une façon générale les matériaux solides se divisent en deux grandes classes du point de vue magnétique :

Les matériaux magnétiques non ordonnés : qui correspondent au magnétisme non coopératif, une catégorie dans laquelle on trouve les diamagnétiques et les paramagnétiques.

Les matériaux magnétiques ordonnés : correspondent au magnétisme coopératif où l'on trouve les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques.

Ces catégories sont définies comme suit :

III.5.2.1 Diamagnétisme

Les substances diamagnétiques sont composées d'atomes dont la configuration électronique ne laisse apparaître que des doublets ou des orbitaux vides. Donc, pas de moment magnétique de spin. Tous les atomes et molécules ont un certain diamagnétisme, puisqu'il est dû à la présence d'électrons appariés.

Exemple : l'argent et le bismuth.

III.5.2.2 Paramagnétisme

Les substances paramagnétiques sont composées d'atomes porteurs de moments magnétiques dus à la présence d'électrons non appariés (célibataires) dans leur configuration électronique.

Exemple : le manganèse et le tungstène.

III.5.2.3 Ferromagnétisme

Dans les substances ferromagnétiques les moments magnétiques sont ordonnés parallèlement dans le réseau cristallin. Leur aimantation est forte au-dessous d'une température d'ordre appelé température de Curie ferromagnétique [27]. Un corps ferromagnétique possède une aimantation spontanée même en absence du champ magnétique extérieur.

Exemple : le nickel et ses alliages comme NiFe.

La température de Curie ferromagnétique T_C , est la température au-dessus de laquelle l'aimantation spontanée disparaît ; elle sépare la phase paramagnétique désordonnée pour $T > T_C$ de la phase ferromagnétique ordonnée pour $T < T_C$.

III.5.2.4 Antiferromagnétisme

Les substances antiferromagnétiques sont caractérisées par le fait que les moments magnétiques sont ordonnés antiparallèlement dans deux sous-réseaux cristallins, dont les aimantations se compensent.

Exemple : les alliages FeMn et l'oxyde NiO.

III.5.2.5 Ferrimagnétisme

Les substances ferrimagnétiques sont organisées comme les antiferromagnétiques, mais les aimantations des deux sous-réseaux ne se compensent pas exactement : il existe une aimantation résiduelle forte au-dessous de la température de Néel [27].

Exemple des matériaux ferrimagnétiques : Fe_3O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

La température de Néel T_N , est la température au-dessus de laquelle un matériau Antiferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique.

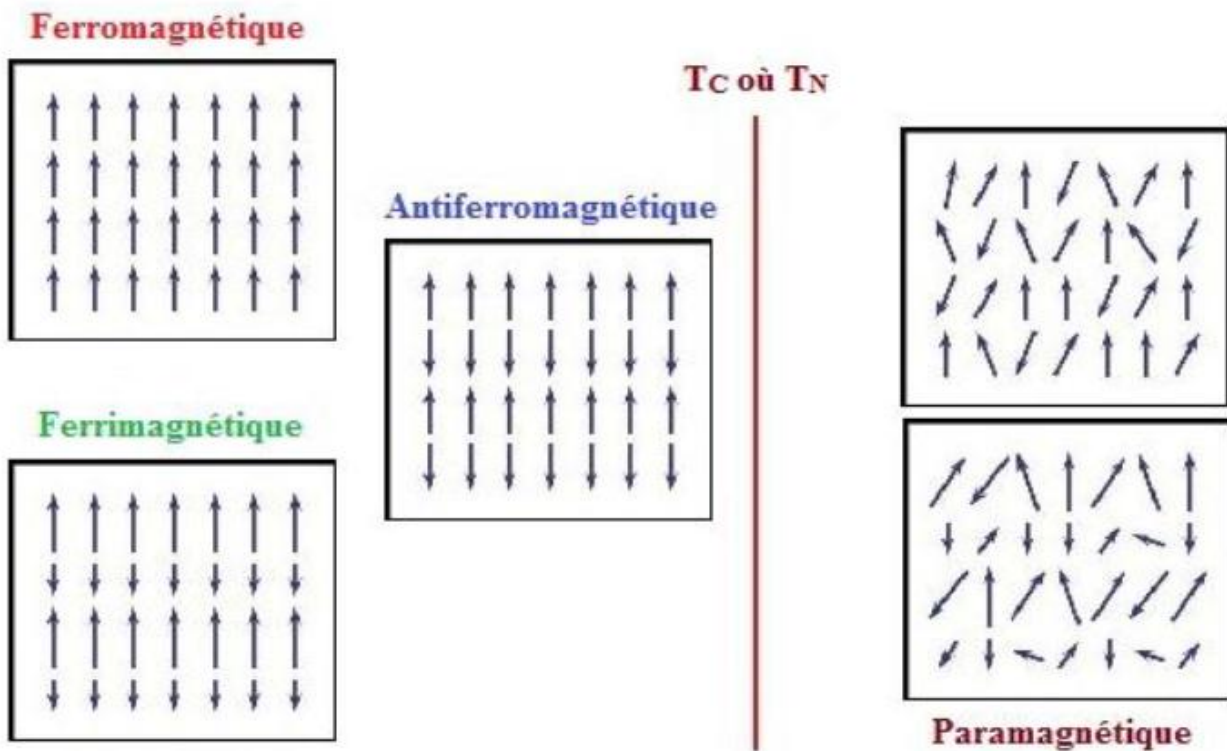


Figure III.39 Différents types de magnétisme : Paramagnétisme, Ferromagnétisme, Antiferromagnétisme et Ferrimagnétisme

Les résultats des moments magnétiques par unité de cellules sont listés dans le tableau III.3 pour les deux approximations GGA et GGA+ U

À partir du tableau ci-dessus, on remarque que :

- ✚ Le moment magnétique total est dû principalement au moment magnétique du métal de transition (TM) X et au moment magnétique du Pr avec une très légère contribution de l'oxygène et de la région interstitiel.
- ✚ Les valeurs négatives du moment magnétique des atomes O dans le PrMnO_3 et PrVO_3 réduire le moment magnétique total et confirme qu'ils sont alignés antiparallèlement aux Pr. Par contre, dans le PrCrO_3 et PrFeO_3 , ils sont alignés parallèlement aux Pr ce qui augment le moment total.
- ✚ Somme toute, la valeur entière du moment magnétique affirme la nature demi-métallique des matériaux PrMnO_3 et PrCrO_3 , PrFeO_3 et PrVO_3 et leur pouvoir d'exploitation dans le domaine de la spintronique.

Tableau III.3: Moment magnétique total (M_{cell}), local et interstitiel (M_{int}) calculé pour le PrXO_3 ($X = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$) par les deux approximations GGA et GGA+U en phase FM.

<i>PrCrO₃</i>								
Le moment	GGA	GGA+U						
		$U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 3\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 4\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 5\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 6\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 7\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 8\text{ eV}$
μ_{int}	0.25033	0.29848	0.35504	0.39388	0.37015	0.35487	0.34440	0.33684
μ_{Pr}	2.04462	2.29282	2.29830	2.29645	2.28709	2.24625	2.22931	2.20740
μ_{Cr}	2.34949	3.02039	3.61502	3.88762	3.94566	4.03819	4.10663	4.15744
μ_{O}	0.05857	0.07893	0.11983	0.13758	0.13959	0.11763	0.10315	0.09852
μ_{cell}	4.82015	5.84850	6.62786	6.99070	7.02166	6.99218	6.98980	6.99724
<i>PrFeO₃</i>								
Le moment	GGA	GGA+U						
		$U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 3\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 4\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 5\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 6\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 7\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 8\text{ eV}$
μ_{int}	0.25033	0.29848	0.35504	0.39388	0.37015	0.35487	0.34440	0.33684
μ_{Pr}	2.04462	2.29282	2.29830	2.29645	2.28709	2.24625	2.22931	2.20740
μ_{Fe}	2.34949	3.02039	3.61502	3.88762	3.94566	4.03819	4.10663	4.15744
μ_{O}	0.05857	0.07893	0.11983	0.13758	0.13959	0.11763	0.10315	0.09852
μ_{cell}	4.82015	5.84850	6.62786	6.99070	7.02166	6.99218	6.98980	6.99724
<i>PrMnO₃</i>								
Le moment	GGA	GGA+U						
		$U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 3\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 4\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 5\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 6\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 7\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 8\text{ eV}$
μ_{int}	0.41305	0.45846	0.43635	0.43127	0.42567	0.35172	0.35202	0.34207
μ_{Pr}	2.14725	2.32149	2.31060	2.30044	2.28106	2.25026	2.25886	2.25479
μ_{Mn}	2.87112	3.10422	3.19471	3.26461	3.32768	3.49324	3.57594	3.62817
μ_{O}	0.05385	0.03642	0.01728	- 0.00008	- 0.01720	- 0.03027	-0.06186	-0.07912
μ_{cell}	5.59296	5.99342	5.99349	5.99608	5.98279	6.00441	6.00125	5.98768
<i>PrVO₃</i>								
Le moment	GGA	GGA+U						
		$U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$	$U_{\text{eff}} = 3\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 4\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 5\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 6\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 7\text{ eV}$	$U_{\text{eff}} = 8\text{ eV}$
μ_{int}	0.12538	0.39567	0.40400	0.40804	0.40741	0.40848	0.40667	0.42027
μ_{Pr}	2.20551	2.45656	2.43494	2.42593	2.41231	2.39176	2.37362	2.36702
μ_{V}	- 0.06566	1.19241	1.23113	1.26112	1.30055	1.33570	1.37114	1.40228
μ_{O}	- 0.00782	-0.01957	-0.02390	- 0.03170	-0.03775	-0.04474	-0.05051	-0.06095
μ_{cell}	2.24176	3.98594	3.99837	3.99998	4.00703	4.00172	4.00110	4.00672

Références bibliographiques

- [1] S. Koonce, M.L. Cohen, J.F. Schooley, W.R. Hosler, E.R. Pfeiffer, *Phys. Rev.* 163(2), 380 (1967).
- [2] C.B. Samantaray, H. Sim, H. Hwang, *J. Microelectron.* 36 (8), 725 (2005).
- [3] H.P.R. Frederikse, W.R. Thurber, W.R. Hosler, *Phys. Rev.* 134(2A), A442 (1964).
- [4] P. Baettig, C.F Schelle, R. LeSar, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, *Chem. Mater.* 17(6), 1376 (2005).
- [5] H. Wang, B. Wang, Q. Li, Z. Zhu, R. Wang, C.H. Woo, *Phys. Rev. B* 75, 245209 (2007).
- [6] V.E. Henrich, *Rep. Prog. Phys.* 11, 1481 (1985).
- [7] A.J. Millis, B.I. Shraiman, R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* 77, 175 (1996).
- [8] C. Sols, M.D. Rossell, G. Garcia, A. Figueras, G. Van Tendeloo, J. Santiso, *Solid State Ionics* 179, 1996 (2008).
- [9] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. VonMolnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* 294, 1488 (2001).
- [10] C.Y. Porntheeraphat, S. Unphuttha, A. Wongchaisuwat, S. Tangbunsuk, D.W.M. Marr, P. Viravathana, *Phys. Chem.* 18, 16786 (2016).
- [11] T. Wolfram, S. Ellialtioglu, “*Electronic and optical properties of d-band perovskites*”. Cambridge University Press, New York (2006).
- [12] A.S. Verma, V.K. Jindal, *J. Alloys Compd.* 485, 514–518 (2009).
- [13] H. Shi, P. Zhang, S. Li, S.Hu, B. Sun, B. Wang, *Phys Lett A* 373, 3577–3581 (2009).
- [14] W. Kohn, L.S. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [15] K. Schwarz, P. Blaha, *Comput.mater.Sci.* 28, 259 (2003).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, “*WIEN2K-an augmented plane wave local orbital program for calculating crystal properties*”. Technical Universitat Wein, Austria (2001).
- [17] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [18] C.J. Howard, B.J. Kennedy, B.C. Chakoumakos, *J. Phys- Condens. Matter* 12, 349 (2000).
- [19] K. Momma, F. Izumi, «*VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*», *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
- [20] J.P. Perdew, *al, Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 (2008).
- [21] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44, 943 (1991).

- [22] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 48, 16929 (1993).
- [23] M. Chakraborty, P. Pal, B.R. Sekhar, Solid State Commun. 145, 197 (2008).
- [24] F.D. Murnaghan, Proc, Natl, Acad. Sci. USA 30, 5390 (1994).
- [25] M. Gerl , J.-P. Issi, « Traité des Matériaux » volume 8, Physique des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [26] A. Souidi, « Etude des propriétés spintroniques du double pérovskite type $ABCO_6$ », these de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem (2017).
- [27] C. Kittel, « Physique de l'état solide ». Dunod, 5^{eme} édition (1983).

Conclusion générale

Cette thèse a pour but d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des oxydes de pérovskites PrXO_3 ($X=\text{Fe, Cr, Mn, V}$) dans la structure cubique en phase FM, Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT (Density Functionnal Theory), nous avons utilisé les approximations GGA et GGA+U avec variation de U_{eff} de 2eV à 8eV

Les résultats obtenus durant ce travail sont résumés ci-dessous.

- Nous avons calculé les propriétés structurales des oxydes de pérovskite PrXO_3 ($X=\text{Fe, Cr, Mn, V}$), on a déterminé les paramètres de réseau, le module de compressibilité B et sa première dérivée B' à l'aide de GGA et GGA+U, ces résultats montrent que Les paramètres structuraux obtenus pour GGA et GGA+U sont proches de celles résultant de données expérimentales.
- À l'aide de l'approximation GGA, nous montrons que la structure de bande de PrFeO_3 , PrMnO_3 et PrVO_3 a un caractère métallique car il y'a un chevauchement de bande interdite dans le spin majoritaire et minoritaire. Tandis que PrCrO_3 montre un comportement métallique pour le spin haut et un caractère isolant en spin bas avec un gap indirect, Le maximum de la bande de valence est situé au point R et le minimum de la bande de conduction est au point Γ donc, PrCrO_3 indique un caractère half –métallique
Avec l'approximation GGA+U, les matériaux indiquent un caractère métallique pour les spins majoritaires et isolant pour spins minoritaires, donc ils indiquent un comportement half –métallique avec un gap indirect avec une valeur très élevée, le bas des bandes de conduction et le sommet de la valence suivent respectivement les directions Γ et R.
Le GGA+ U prédit un gap de bande beaucoup plus grand que GGA
- La densité d'états calculée montre un comportement semi- métallique pour les oxydes de pérovskite PrXO_3 ($X=\text{Fe, Cr, Mn, V}$) par l'approche GGA+U contrairement à la méthode GGA qui présente un comportement métallique pour le PrMnO_3 , PrFeO_3 , PrVO_3 sauf PrCrO_3 indique un comportement semi-métallique.
- Nous avons conclu qu'il y a un caractère ionique qui est prédominant dans les liaisons chimiques.

Conclusion générale

- Concernant les propriétés magnétiques, Les moments magnétiques totaux des atomes Pr, X et O sont calculés pour le PrXO_3 ($X=\text{Fe, Cr, Mn, V}$). On a remarqué que la méthode GGA+ U augmente le moment magnétique des atomes X et diminue ceux des sites Pr, O et interstitiels. et le moment magnétique des atomes devient un nombre entier ce qui confirme le caractère semi-métallique.
- Ces propriétés font des pérovskites utilisées des candidats prometteurs pour des applications dans spintronique.