



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE
ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABDELHAMIDIBNBADIS de
MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



N° D'ORDRE : D...../2019

THÈSE

Présenté pour obtenir le

DIPLÔME DE DOCTORAT 3^{EME} CYCLE

En

Spécialité : **Génie des Procédés**

Option : **Matériaux et Ingénierie Chimique**

Par

M^{elle} CHENINE DJOHAR

Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites

Soutenue le : **03 / 03 / 2019**

Devant le jury composé de :

Mr. A. CHOUIAH	Président	Professeur	Université de Mostaganem
Mr. D. MADOURI	Examineur	Professeur	Université d'Oran Ahmed Ben Bella
Mr. R. DJELTI	Examineur	Professeur	Université de Mostaganem
Mr. Z. AZIZ	Directeur de thèse	Professeur	Université de Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2018/2019

Résumé : Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, optoélectroniques, magnétiques, élastiques et thermodynamiques des trois pérovskites NaVF_3 , NaCoF_3 et PbHfO_3 en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par différentes approximations GGA-PBE et TB-mBJ. Les résultats obtenus ont montré que les composés NaVF_3 et NaCoF_3 sont stables dans la phase ferromagnétique (FM) tandis que le PbHfO_3 est stable dans la phase non-magnétique (NM). Les propriétés magnétiques du complexe NaXF_3 nous donnent une valeur entière de moment magnétique total égale à $3\mu_B$ qui est due principalement au moment magnétique du métal de transition X (V et Co). Pour les propriétés électroniques nos résultats indiquent que NaXF_3 (X = Co et V) possèdent un caractère semi-métallique. Cependant, le PbHfO_3 a un caractère semi-conducteur. Les propriétés élastiques ont confirmé la stabilité mécanique pour les trois composés. En utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique, nous avons étudié différentes propriétés thermiques à des températures et de pressions différentes. Finalement, les propriétés optiques ont été déterminées seulement pour le PbHfO_3 et cela est dû à la nature de gap trouvé et corrigé en utilisant la TB-mBJ, le résultat trouvé montre que PbHfO_3 peut utiliser efficacement dans les dispositifs optoélectroniques à base d'UV.

Mots Clés : Spintronique, pérovskites, demi-métallique, DFT, GGA, TB-mBJ et Wien2k.

Abstract: In this work we studied the structural, electronic, magnetic, elastic, optical and thermodynamic properties of the three perovskites NaVF_3 , NaCoF_3 and PbHfO_3 using the linearized augmented plane wave method with a total potential (FP-LAPW) as part of the Functional density theory (DFT) implemented in the Wien2k code. The exchange and correlation potential was treated by different approximations GGA-PBE and TB-mBJ. The results obtained showed that the NaVF_3 and NaCoF_3 compounds are stable in the ferromagnetic phase (FM) while the PbHfO_3 is stable in the non-magnetic phase (NM). The magnetic properties of the NaXF_3 complex give us an integer value of total magnetic moment equal to $3\mu_B$ which is due mainly to the magnetic moment of the transition metal X (V and Co). For the electronic properties our results indicate that NaXF_3 ($X = \text{Co}$ and V) have a semi-metallic character. However, PbHfO_3 has a semiconductor character. The elastic properties confirmed the mechanical stability of the three compounds. Using the quasi-harmonic Debye model, we studied different thermal properties at different temperatures and pressures. Finally, the optical properties were determined only for PbHfO_3 and this is due to the gap nature found and corrected using TB-mBJ, the result found shows that PbHfO_3 can efficiently be used in UV-based optoelectronic devices

Keywords: Spintronic, perovskite, half-metallic, DFT, GGA, TB-mBJ and Wien2k.

ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والمرنة والضوئية والثرمودينامية للبيروفسكايت الثلاث NaVF_3 ، NaCoF_3 و PbHfO_3 . وذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكلي (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المزودة في برنامج Wien2k. كمون التبادل والترابط عولج بتقريبات مختلفة GGA و TB-mBJ. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المركبات NaVF_3 و NaCoF_3 مستقرة في الطور للفيرومغناطيسي (FM) في حين أن PbHfO_3 مستقر في الطور غير المغناطيسي (NM). بالنسبة للخصائص المغناطيسية للمركب NaXF_3 تعطينا قيمة عددية تساوي $\mu_B/3$. بالنسبة إلى الخصائص الإلكترونية، تشير نتائجنا أن NaXF_3 لها طابع شبه معدني بينما PbHfO_3 له شخصية semiconductor. وأكدت الخصائص المرنة الثبات الميكانيكي للمركبات الثلاثة. باستخدام نموذج Debye شبه التوافقي ، درسنا الخصائص الحرارية المختلفة عند درجات حرارة وضغوط مختلفة. وأخيرًا، تم تحديد الخواص الضوئية فقط لـ PbHfO_3 وهذا يرجع إلى طبيعة الفجوة التي تم العثور عليها، فإن النتيجة المكتشفة تبين أنه يمكن استخدام PbHfO_3 بكفاءة في الأجهزة البصرية الإلكترونية المستندة إلى الأشعة فوق البنفسجية.

كلمات البحث : الكترولنيك السبين، البيروفسكايت، نصف معدني، DFT ، GGA ، TB-mBJ و Wien2k.

REMERCIEMENTS



*Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de recherche de Technologie et Propriétés des Solides (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem. J'exprime tout ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, le professeur **ZOUBIR Aziz**, je le remercie d'avoir géré mon travail et par ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse avec beaucoup de patience. Merci d'avoir été aussi disponible pendant ces quatre années de thèse et pour tous les conseils et les discussions que nous avons pu avoir avec cette bonne humeur quotidienne ce qui m'a permis d'acquérir une certaine autonomie.*

*J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur, **A. CHOUAÏH** d'avoir accepté de présider le jury de soutenance. Merci aux Professeurs **D. MADOURI** et **R. DJELTI** d'avoir accepté d'examiner mon travail de recherche.*

Mes remerciements vont aux professeurs F. HAMZAOUÏ, B. BOUADJEMÏ, R. BENTATA, T. LANTRI, W. BENSTALLI, A. ABBAD, et, aussi, aux enseignants d'université de Mostaganem S. TERKHI, S. CHERIDE, F. BENDAHEMA, A. BESBES et Y. SEFIR pour leurs coups de main technique que pour les discussions qui m'ont beaucoup aidé pour bien maîtriser le code Wien2k.

Je voudrais ensuite remercier tous les membres de laboratoire LTPS qui ont dû me supporter pendant ces années au laboratoire et Finalement, je voudrais remercier mes ami(e)s et ma famille qui m'ont soutenue pendant ces années de doctorat.

*En fin j'adresse un grand merci à F. CHENINE, K. HAMOU, O. YOUB, Y. BENMALEM d'avoir m'aider chacun à sa manière et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma formation. A Mon future Mari **M. BAKHTAOUI**.*

TABLE DES MATIÈRES

Résumé.....	i
Remerciements.....	iv
Table des Matières.....	v
Liste des Tableaux.....	ix
Liste des Figures.....	x

Introduction Générale.....	1
-----------------------------------	----------

PARTIE I : ETAT DE L'ART

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PEROVSKITES.....	5
I.1 Introduction.....	5
I.2 Structure cristalline des matériaux pérovskites.....	5
I.3 Conditions de stabilité de la structure pérovskite.....	7
I.3.1 Facteur de tolérance	7
I.3.2 L'iconicité des liaisons anions-cations	9
I.3.3 Rapport VA/VB	9
I.4 Magnétisme dans les matériaux pérovskites	10
I.4.1 Moment magnétique	10
I.4.2 Différentes formes de magnétisme	10
I.5 Classifications des matériaux pérovskites	11
I.5.1 Matériaux conducteurs	12
I.5.2 Matériaux isolants.....	12
I.5.3 Matériaux semi-conducteurs.....	12
I.5.3.1 Différents types des matériaux semi-conducteurs.....	13
I.5.3.2 Structure de bandes d'un semi-conducteur.....	16
I.6 Demi-métaux et leur application dans la spintronique.....	18
I.6.1 Définition d'un semi-métal.....	18
I.7 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin.....	19
I.7.1 Magnétorésistance Géante (GMR).....	19
I.7.2 Magnétorésistance tunnel.....	20
I.8 Synthèse des matériaux pérovskites.....	21

I.9 Conclusion.....	22
Référence bibliographiques.....	23
CHAPITRE II : METHODOLOGIE DE CALCUL	25
II.1 Introduction.....	25
II.2 Equation de Schrödinger	26
II.3 Approximations de base	27
II.3.1 Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (1927).....	27
II.3.2 Approximation de Hartree (1928).....	27
II.3.3 Approximation de Hartree-Fock (1930).....	28
II.4 Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	29
II.4.1 Densité Electronique	29
II.4.2 Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn	30
II.4.3 Equations de Kohn et Sham	31
II.4.4 Résolution des équations de Kohn-Sham	32
II.5 Approximations de l'échange-corrélation dans la DFT	35
II.5.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	35
II.5.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	36
II.5.3 Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin	37
II.5.4 Approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U).....	37
II.5.5 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	38
II.6 Introduction à la méthode Linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW).....	39
II.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	40
II.6.2 Concept de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	42
II.6.3 Fonctions de base.....	43
II.7 Fenêtres d'énergie multiple.....	44
II.8 Avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW.....	44
II.9 Code Wien2k.....	45
II.9.1 L'initialisation	46
II.9.2 Calcul auto-cohérent	46
II.9.3 Détermination des propriétés	47
II.10 Conclusion.....	49

Référence bibliographiques.....	49
---------------------------------	----

PARTIE II : RESULTATS & DISCUSSIONS

CHAPITRE III : ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES, ELASTIQUES, MAGNETIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES PEROVSKITES NaXF₃ (X = V, Co).....	53
---	-----------

III.1 Introduction	53
III.2 Procédure de calcul.....	53
III.3 Structure cristalline.....	54
III.4 Test de convergence	56
III.5 Propriétés Structurales	57
III.5.1 Etat d'équilibre	58
III.6 Propriétés Electroniques	59
III.6.1 Structures de bandes d'énergie	60
III.6.2 Densité d'états électroniques	64
III.7 Propriétés magnétiques.....	68
III.8 Propriétés élastiques.....	69
III.8.1 Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye	72
III.9 Propriétés thermodynamiques	73
III.9.1 Modèle quasi-harmonique	73
III.9.2 Paramètre de maille sous la température.....	75
III.9.3 Capacité calorifique à volume constant.....	75
III.9.4 Température de Debye.....	76
III.9.5 Coefficient de dilatation thermique.....	77
III.10 Conclusion.....	78
Références bibliographiques.....	79

Chapitre IV : ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, OPTOELECTRONIQUES, ELASTIQUES, ET THERMODYNAMIQUES D'OXYDE PEROVSKITES PbHfO₃.....	83
---	-----------

IV.1 Introduction.....	83
IV.2 Détails de calcul.....	83
IV.3 Structure cristalline.....	84
IV.4 Etude de la stabilité de PbHfO ₃ dans la phase cubique	85
IV.5 Propriétés Structurales	86
IV.6 Propriétés Electroniques.....	88
IV.6.1 Structure de bande électronique.....	88
IV.6.2 Densité d'états	89

IV.6.3 Densités de charge	90
IV.7 Propriétés optiques.....	91
IV.7.1 Rappel théorique.....	92
IV.7.2 Fonction diélectrique.....	93
IV.7.3 L'indice de réfraction et la réflectivité.....	95
IV.7.4 Coefficient d'Absorption.....	96
IV.8 Propriétés élastiques.....	97
IV.8.1 Stabilités mécanique et modules d'élasticité.....	97
IV.9 Propriété Thermodynamique.....	98
IV.9.1 Chaleur spécifique à volume constante (Cv).....	99
IV.9.2 Chaleur spécifique à pression constante (Cp).....	100
IV.9.3 Entropie (S).....	100
IV.9.4 Température de Debye.....	101
IV.10 Conclusion.....	102
Références bibliographiques.....	103
Conclusion Générale.....	106
Publications & Communications	108

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
I.1	<i>L'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [26].</i>	08
I.2	<i>Quelques exemples sur les matériaux semi-conducteurs.</i>	13
I.3	<i>Quelques exemples de largeur de bande interdite ainsi que de distances interatomiques.</i>	17
III.1	<i>Facteurs de tolérance t</i>	55
III.2	<i>Les paramètres structuraux a_0, E_0, B et B'</i>	59
III.3	<i>Energies des bandes interdites directs et indirects en eV, suivant les points de haute symétrie.</i>	64
III.4	<i>Moments Magnétiques Partiels, Totaux et Interstitiels de NaXF_3 ($X = \text{V}, \text{Co}$).</i>	68
III.5	<i>Constantes élastiques calculées C_{11}, C_{12}, C_{44}, module d'élasticité (B), module de cisaillement de Voigt (GV), module de cisaillement de Reuss (GR), module de cisaillement (G), module de Young (E), coefficient de poisson (γ), anisotropie A) pour les composés NaXF_3 ($X = \text{V}, \text{Co}$).</i>	70
III.6	<i>Calcul longitudinal (v_l en m / s), transversal (v_t en m / s), la vitesse moyenne du son (v_m en m / s) et la température de Debye (θ_D en K) du module élastique de NaVF_3 et NaCoF_3.</i>	73
IV.1	<i>Calcul du paramètre de réseau d'équilibre structural a_0 (en Å), des énergies de l'état fondamental (E_0), du module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' du PbHfO_3. (^a Dernier et autres [13], ^b Ubic [27] et ^c Shannon [28]).</i>	87
IV.2	<i>Constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44}, module de compression B_0 (en GPa), facteur d'anisotropie A, module de cisaillement G (en Gpa), module de Young Y (en Gpa) et coefficient de Poisson γ du composé PbHfO_3.</i>	97

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
I.1	<i>Représentation générale des pérovskites simple ABX_3.</i>	06
I.2	<i>(a) Représentation de la structure pérovskite ABX_3 idéale, (b) réseau tridimensionnel formé par les octaèdres $[BX_6]$.</i>	06
I.3	<i>Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique.</i>	07
I.4	<i>Différents états magnétiques : Ferromagnétisme, Antiferromagnétisme, Ferrimagnétisme et Paramagnétisme.</i>	11
I.5	<i>Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.</i>	12
I.6	<i>Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur intrinsèque (Si).</i>	14
I.7	<i>Atomes de Phosphore (A) et de Bore (B) en position substitutionnelle dans un réseau de silicium.</i>	15
I.8	<i>Semi-conducteur à gap direct.</i>	16
I.9	<i>semi-conducteur à gap indirect</i>	17
I.10	<i>Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal et d'un matériau demi métallique.</i>	18
I.11	<i>les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique.</i>	20
I.12	<i>Principe de la cristallographie par diffraction de rayon X.</i>	22
II.1	<i>Représentation schématique de la densité électronique.</i>	30
II.2	<i>Premier théorème de Kohn et Hohenberg.</i>	30
II.3	<i>Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.</i>	34
II.4	<i>Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : Sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β respectivement.</i>	41
II.5	<i>Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur.</i>	44
II.6	<i>Organigramme du code Wien2K .</i>	48

III.1	<i>Représentation de la structure cristalline du NaXF_3 ($X = \text{V}, \text{Co}$) et leur configuration ferromagnétique.</i>	55
III.2	<i>Test de convergence de l'énergie totale en fonction de nombres de k-points pour NaVF_3 et le NaCoF_3.</i>	56
III.3	<i>Test de convergence de l'énergie totale en fonction de nombre de $R_{\text{MT}}^*K_{\text{max}}$ pour NaVF_3 et le NaCoF_3.</i>	57
III.4	<i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume de (a) NaVF_3 et (b) NaCoF_3.</i>	58
III.5	<i>Première zone de Brillouin : (a) pour le réseau cubique simple ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) et les points-k de haute symétrie. ($\mathbf{g1}$, $\mathbf{g2}$ et $\mathbf{g3}$ sont les vecteurs du réseau réciproque). (b) avec les types de k-vecteurs du groupe spatial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.</i>	60
III.6	<i>Structure de bande du NaVF_3 obtenue par GGA-PBE et TB-mBJ.</i>	62
III.7	<i>Structure de bande de NaCoF_3 obtenue par GGA-PBE et TB-mBJ.</i>	63
III.8	<i>Densité d'Etats Totale et Partielle des états de NaVF_3 calculée par GGA-PBE et TB-mBJ.</i>	65
III.9	<i>Densité d'états Totale et Partielle des états de NaCoF_3 calculée par GGA-PBE et TB-mBJ.</i>	67
III.10	<i>Variation de paramètre de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour NaVF_3 (a) et NaCoF_3 (b).</i>	75
III.11	<i>Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température pour NaXF_3 ($X = \text{V}, \text{Co}$) à différentes pressions.</i>	76
III.12	<i>Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température pour NaVF_3 (a) et NaCoF_3 (b) à différentes pressions.</i>	77
III.13	<i>La variation de coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température pour le (a)NaVF_3 et (b) NaCoF_3 à différentes pressions.</i>	78
IV.1	<i>Structure cristalline de PbHfO_3 [52].</i>	84
IV.2	<i>Variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux phases cubique et orthorhombique.</i>	85
IV.3	<i>L'énergie totale calculée (Ry) en fonction du volume (Å^3) dans la pérovskite cubique PbHfO_3 avec des états ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM) en utilisant l'approximation GGA</i>	86
IV.4	<i>Les structures de bandes calculées pour PbHfO_3 en utilisant GGA et TB-mBJ pour un état non polarisé en spin.</i>	88
IV.5	<i>Densités d'états totales et partielles de PbHfO_3 calculées par la GGA-PBE et la</i>	90

	<i>TB-mBJ.</i>	
IV.6	<i>Densité de charge dans le plan (101) de PbHfO₃ en utilisant GGA et TB-mBJ</i>	91
IV.7	<i>Les Différents phénomènes se produisant durant l'interaction lumière matière.</i>	92
IV.8	<i>Fonction diélectrique de PbHfO₃: (a) La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et (b) la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$.</i>	94
IV.9	<i>Variation d'indice de réfraction (a) et la réflectivité (b) en fonction de l'énergie du photon (eV) pour le composé PbHfO₃.</i>	96
IV.10	<i>Variation du Coefficient d'Absorption en fonction de l'énergie du photon (eV) pour le PbHfO₃.</i>	97
IV.11	<i>variation de la capacité calorifique Cv de PbHfO₃ en fonction de la température.</i>	99
IV.12	<i>Changement de la capacité calorifique CP en fonction de la température pour le PbHfO₃.</i>	100
IV.13	<i>Variation de l'entropie S en fonction de la température pour le PbHfO₃.</i>	101
IV.14	<i>Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température pour le PbHfO₃.</i>	104

LISTE DES ABREVIATIONS

HM: Demi métallique « *En anglais : Half metallic* ».

t : Facteur de tolérance « *En anglais : Tolérance factor* ».

MRG : La Magnétorésistance Géante « *En anglais : Giant Magneto Resistance GMR* ».

MRC: La Magnétorésistance Colossale « *En anglais : Colossal Magneto Resistance CMR* ».

MRT : La Magnétorésistance Tunnel « *En anglais : Tunnel Magneto Résistance TMR* ».

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « *En anglais : Density Functional Theory* ».

SCF : Auto-Cohérente « *En Anglais : Self-Consistent Field* ».

LDA: Approximation de la Densité Locale « *En Anglais : Local Density Approximation* ».

LSDA: Approximation de la Densité de Spin Locale « *En anglais: Local Spin Density Approximation* ».

GGA: Approximation du Gradient Généralisé « *En anglais : Generalized Gradient Approximation* ».

GGA-PBE: Approximation du Gradient Généralisé de Perdew , Burk et Ernzerhof.

TB-mBJ : Potentiel de Tran et Blaha et Becke Johnson modifié « *En anglais :Tran-Blaha modified Becke Johnson Potentiel* ».

APW : Ondes Planes Augmentées « *En anglais : Augmented Plane Wave* ».

IBZ : Zone de Brillouin Irréductible « *En anglais : Irreducible Brillouin Zone* ».

Exc : Energie d'échange-corrélation « *En anglais : Exchange-Correlation energy* ».

LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées « *En anglais :Linearized Augmented Plane wave* ».

FP-LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total « *En anglais: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* ».

LAPW+LO : Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales « *En anglais : Linearized Augmented Plane Wave +Local Orbitals* ».

CFT : Théorie du Champ Cristallin « *En anglais : Crystal Field Theory* ».

EOS: Equation d'état« *En anglais: Equation of state* ».

SB : Structures des Bandes.

DOS : Densités des Etats «*En anglais : Density Of States DOS* ».

TDOS/PDOS: Densité d'états totale / partielle « *En anglais: Total / Partial density of states* ».

INTRODUCTION GENERALE

La science des matériaux a connu un essor impressionnant de la mise en œuvre de nouveaux matériaux exploitables dans différents dispositifs. Elle repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.). La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques confèrent aux scientifiques et aux industriels la possibilité d'élaborer de nouveaux matériaux aux propriétés et aux performances voulues pour différentes applications.

La classification des matériaux dépend de l'application souhaitée. En particulier, pour une application optoélectronique ou photovoltaïque on s'intéresse aux semi-conducteurs qui ont suscités un vif intérêt tant dans leur analyse expérimentale que dans leur développement théorique. Les semi-conducteurs ont permis une nouvelle alternative pour l'électronique moderne. C'est en fait la nature directe du gap d'énergie de la plupart de ces matériaux qui lui confère une place privilégiée dans le domaine de l'optoélectronique. De plus, la possibilité de réaliser des alliages binaires, ternaires ou encore quaternaires a permis l'essor d'une multitude de choix pour réaliser de nouveaux dispositifs optoélectroniques pouvant couvrir une gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultraviolet avec des paramètres de maille assez variés[1-3].

Et un intérêt tout à fait particulier a été porté depuis longtemps aux matériaux semi-métalliques pour une utilisation dans des dispositifs de spintronique, ou l'électronique de spin qui est toujours un sujet d'actualité et d'innovation permanente. Son potentiel industriel est important tels que les têtes de lecture de disques durs, les mémoires magnétiques non volatiles à accès aléatoire (MRAM) et les capteurs magnétiques. Les matériaux semi-métalliques présentent une forte polarisation en spin qui peut atteindre les 100%. Citons à titre d'exemple les travaux théoriques de premier principe réalisés sur l'étude des propriétés des composés SrMnO_3 et SrCoO_3 [4].

Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la

réalisation de nouveaux dispositifs. La première découverte de la propriété semi-métallique a été dans les alliages d'Heusler par Groot et al [5] ensuite elle est étendue à d'autres oxydes comme l'oxyde pérovskite PrMnO_3 [6], CrO_2 , LiXF_3 [7, 8] et les fluoro-pérovskites (RbFeF_3 et RbNiF_3) [7].

Au cours de ces dernières années, les matériaux pérovskites ont acquis un énorme intérêt et sont devenus l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche scientifique en raison des propriétés physiques et électriques extraordinaires qui caractérisent cette famille de composés. Ces propriétés sont sensibles à la température, la pression et aux changements de phase. La structure pérovskite est la structure adoptée par le minéral du même nom, CaTiO_3 . Cette structure usuelle a donné son nom à un type structural adopté par de nombreux matériaux synthétiques de type ABX_3 ($\text{X}=\text{O}, \text{F}, \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$).

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux deux familles de matériaux pérovskites de type ABF_3 et ABO_3 où A est un métal alcalin et B un alcalino terreux ou un métal de transition. Ces matériaux sont déjà utilisés dans de nombreuses applications technologiques dans le domaine des capteurs et de l'électronique. Bien qu'ils présentent tous à haute température la même structure cubique simple, l'intérêt pour ces composés réside en grande partie dans les distorsions structurales qu'ils peuvent développer à basse température. Toutefois, une compréhension claire des propriétés physico-chimiques d'un matériau passe d'abord par une connaissance précise de sa structure à l'échelle atomique.

Les matériaux peuvent prendre des formes diverses et présenter des propriétés extrêmement variées mais ils sont tous constitués d'atomes. L'étude de leurs propriétés revient à décrire le comportement de l'ensemble des électrons et des noyaux en interaction et à essayer de comprendre comment les atomes interagissent entre eux et changent de structure sous l'effet d'un paramètre extérieur comme la température ou la pression en montrant d'autres propriétés particulières. Dans ce contexte, les méthodes de simulation numérique constituent des outils complémentaires aux études expérimentales pour la description de ces matériaux. Dans certains cas, les calculs théoriques permettent même d'anticiper sur la conception de nouveaux matériaux et leurs conditions de synthèse qui conduiront à des propriétés potentiellement meilleures. Les techniques de modélisation numérique ont évolué rapidement au cours des dernières décennies en raison de l'accroissement de la puissance de l'outil informatique. Ces techniques combinent des calculs de différents types qui couvrent différentes échelles allant de l'échelle des dimensions atomiques à l'échelle macroscopique de la matière. L'étude des différentes propriétés des matériaux solides comme : les propriétés

électroniques, magnétiques, optiques, mécaniques et thermodynamiques, est devenue possible à l'aide de l'exécution des traitements basés sur la mécanique quantique. Notamment, les simulations quantiques de premiers principes « *ab initio* » utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées qui permettent de déterminer avec précision une large gamme de propriétés physico-chimiques de la matière.

L'objectif principal du travail de recherche mené au cours de cette thèse est l'étude des propriétés structurales, élastiques, optoélectronique et magnétiques des fluoro-pérovskites NaXF_3 ($X = \text{Co}$ et V) et l'oxyde de pérovskite PbHfO_3 basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec les approximations du gradient généralisé (GGA-PBE) et la GGA plus le potentiel de Becke-Johnson modifié (GGA + mBJ) comme potentiel d'échange-corrélation. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées dans la gamme de température 0 – 1200 K en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye moyennant le programme GIBBS [6]. De plus, nous avons présenté les effets physiques apparaissant lors de l'insertion des différents métaux de transition dans les deux fluoro-pérovskites.

Après cette introduction générale, ce manuscrit s'est articulé autour de deux parties :

Première partie : elle est subdivisée en deux chapitres ;

- Le premier chapitre présente des généralités sur les matériaux pérovskites, leurs propriétés ainsi que leur domaine d'application.
- Le deuxième chapitre expose les différentes méthodes utilisées au cours de ce travail, notamment les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et optiques des pérovskites.

Deuxième partie : elle est subdivisée en deux chapitres essentiels ;

- Le troisième chapitre présente les résultats obtenus de l'étude des différentes propriétés des fluoro-pérovskites NaXF_3 ($X = \text{Co}$ et V).
- Et le quatrième chapitre est consacré aux résultats trouvés lors de l'étude des propriétés de pérovskite à base d'oxygène PbHfO_3 .

Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats et les perspectives envisagées pour clôturer ce travail.

REFERENCES

- [1] I.A. Buyanova, W.M. Chen, et B. Monemar, MRS Internet J. NNitride Semicond REs.6, 1 (2001).
- [2] A. Bouhemadou, F. Djabi, R. Khenata . First principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic perovskite BaHfO₃. Physics Letters A, 342,(2008).
- [3] D. Cherrad, D. Maouche, M. Reffas , A. Benamrani . Structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic perovskites CaXO₃ (X = Hf and Sn). Solid State Communications .150, 350-355 (2010).
- [4] M. Musa Saad. Investigation on structural, electronic and magnetic properties of Perovskites SrMO₃ (M = Mn and Co) via GGA and GGA + U methods. Journal of Science: Advanced Materials and Devices,115-122(2017).
- [5] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [6] Bouadjemi, B., Bentata, S., Abbad, A., Benstaali, W., Bouhafs, B.: Solid State Commun. 168, 6 (2013).
- [7] Mubarak, A. A. and Al-Omari, S. First-principles calculations of two cubic fluoropervskite compounds: RbFeF₃ and RbNiF₃. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 382, 211-218(2015).
- [8] H., BENMHIDI, (2018) “Étude du premier Principe sur les propriétés électroniques, mécaniques et de transport des fluors pérovskites LiXF₃ (X=Be, Ba, Ca, Mg, Sr). Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes de SBA.

Partie I : Etat de l'art

Chapitre *I*

GÉNÉRALITÉS SUR LES PÉROVSKITES



I.1 INTRODUCTION

La pérovskite a une place privilégiée en chimie du solide, tant par l'éventail de ces applications techniques que par son intérêt fondamental, dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium (CaTiO_3), mais elle est également devenue le nom générique des cristaux ABO_3 possédant la même structure mère. Ce minéral fut découvert pour la première fois en 1839 par le géologue *Gustav Rose*, et nommé pérovskite en l'honneur du minéralogiste *Russe Lev Alekseevitch Perovski (1792-1856)*. La formule chimique générale pour des composés de structure pérovskite est ABX_3 , où A et B sont deux cations de rayons ioniques très différents (les atomes A sont plus grands que les atomes B) et X un anion (généralement O^{2-} , S^{2-} ou un halogène : F, Cl, I). L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis plus de quatre décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. De ce fait cette modifications des éléments entraîne un changement des propriétés du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (demi-métallicité, semi-conductivité, conductivité ioniques, métallicité et supraconductivité) en fonction de la nature chimique et électronique des deux atomes (A et B).

I.2 STRUCTURE CRISTALLINE DES MATERIAUX PEROVSKITES

La structure pérovskite ABX_3 est constituée d'un enchainement tridimensionnel d'octaèdres BX_6 connectés par les sommets tandis que le cation A est entouré de 12 atomes X. Elle est souvent cubique avec un paramètre de maille de l'ordre d' $a_0 \approx 3.9 \text{ \AA}$ (Voir figure I.2 (a)) et qui appartient au groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (groupe spatial n° 221 dans les tables cristallographiques internationales).

Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABX_3 avec [1]:

- A, un cation de grand rayon ionique, il appartient généralement à la série des terres rare ou des alcalino-terreux (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égal à 12).
- B, un cation de rayon ionique plus faible, il est généralement un métal de transition ou un métal noble (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance 6).
- X est l'ion d'oxygène ou halogène, possédant dans cette structure six proches voisins (4cations du type A et 2 du type B) (voir la figure I.1).

La formule générale des pérovskites simple ABX_3

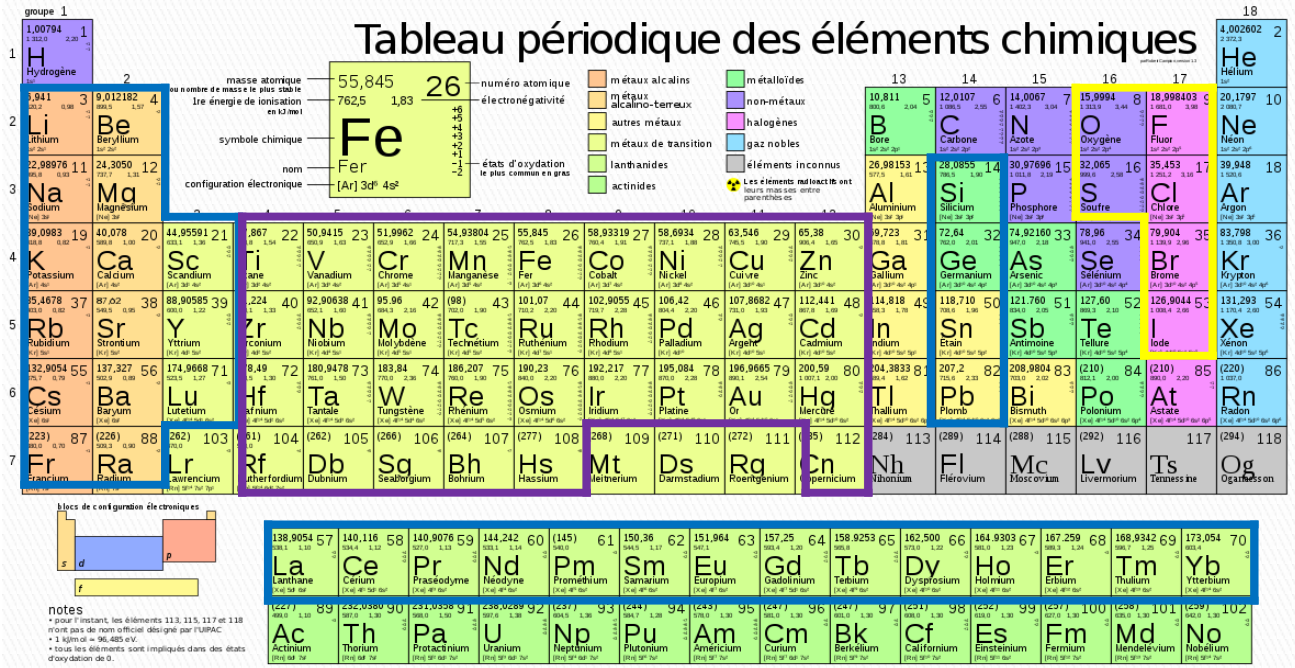


Figure 1.1: Représentation générale des pérovskites simple ABX_3 .

Dans la description classique, sous forme d'empilement de polyèdres, les anions d'oxygènes ou halogènes occupent les faces tandis que les atomes A occupent les sommets et les atomes B occupent les centres. On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes X le milieu des arêtes du cube (Figure I. 2(a) et (b)).

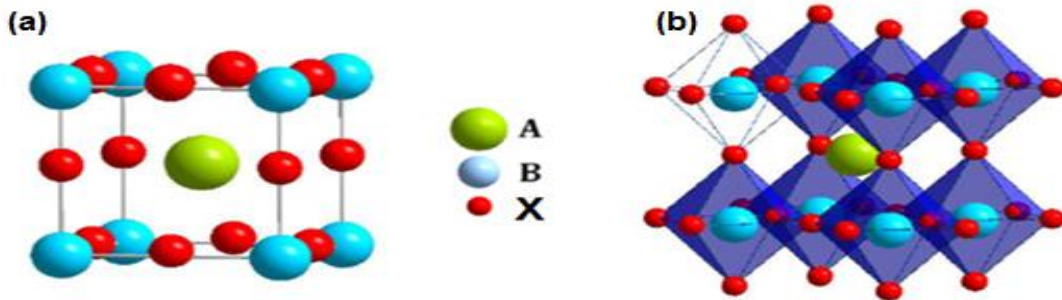


Figure I.2: (a) Représentation de la structure pérovskite ABX_3 idéale, (b) réseau tridimensionnel formé par les octaèdres $[BX_6]$.

On distingue généralement deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B:

- Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaLiF_3 , AgZnF_3 , NaVF_3 , NaCoF_3 , PbHfO_3 , ...). Ces derniers font l'objet de notre étude.
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, ...).

I.3 CONDITIONS DE STABILITE DE LA STRUCTURE PEROVSKITE

Il existe trois paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite.

I.3.1 Facteur de tolérance :

Le facteur de tolérance de *Goldschmidt* (t) [2], permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons ioniques. En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale, de relier la longueur d'une arête de la maille aux rayons ioniques des atomes B et O, pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$ (comme le montre la figure I.3).

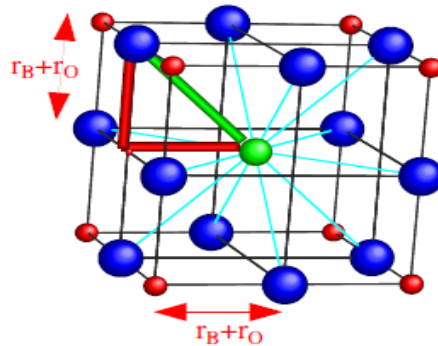


Figure I.3: Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique.

On peut alors écrire :

$$2 (r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2 \quad (\text{I.1})$$

Soit :

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

Pour les fluoro-pérovskites du type ABF_3 , le facteur de Goldschmidt peut être aussi déterminé à partir des rayons ioniques des atomes qui forment la structure de ces composés

$$t = \frac{(r_A + r_F)}{\sqrt{2} * (r_B + r_F)} \quad (\text{I.2})$$

Où : r_A , r_B , r_O et r_F sont les rayons ioniques associés respectivement aux cations A (en coordinance 12), B (en coordinance 6) et de l'ion oxygène ou fluore, regroupés dans les tables de *Shanon* [3], d_{A-O} et d_{B-O} sont les distances cation-oxygène.

Le facteur de tolérance est un concept usuellement utilisé pour établir et analyser des relations structure-propriétés pouvant exister dans les composés à structure pérovskite. Tenant compte de simples considérations géométriques, le facteur de tolérance de Goldschmidt traduit l'équilibre entre les longueurs des liaisons A-O et B-O et rend compte des distorsions présentes dans la structure (déformations, rotations, basculement d'octaèdres...).

**Ecart à l'idéalité*

Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'idéalité de la pérovskite obtenue et implique alors une déformation de la structure. La structure pérovskite est stable lorsque $0,75 < t < 1,06$ et se présente sous la forme d'une maille cubique idéale, non-distordue, pour une valeur du facteur de tolérance $t = 1$ [2]. En revanche, lorsqu'on s'éloigne de cette valeur, la symétrie de la maille est abaissée et cette dernière peut être soumise à différentes distorsions: Pour un facteur de tolérance situé dans l'intervalle $0,75 \leq t \leq 0,95$, la structure aura une distorsion orthorhombique et lorsqu'il se trouve entre $0,95 \leq t \leq 0,99$, la structure sera rhomboédrique. Finalement, pour $0,99 \leq t \leq 1,06$, la structure sera cubique. On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme le montre le tableau I.1.

Tableau I.1 : L'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [26].

$t < 0,75$ ilménite	$0,75 < t < 1,06$ Pérovskite			$t > 1,06$ hexagonal
	$0,75 < t < 0,96$ Distorsion orthorhombique	$0,96 < t < 0,99$ Distorsion rhomboédrique	$0,99 < t < 1,06$ Distorsion cubique	

L'utilisation du facteur de tolérance t ne se cantonne pas uniquement à fournir des indications sur la stabilité des structures, mais permet également d'obtenir de précieuses informations concernant les propriétés physiques des matériaux.

- Si $t > 1$, lorsque le cation positionné sur le site A comble intégralement la cavité cuboctaédrique, le cation présent sur le site B se déplace hors du centre de la cavité afin de réduire les distances B-O et diminuer la coordinance du cation B. Observé par exemple pour les composés BaTiO_3 ($t = 1.063$) et PbTiO_3 ($t = 1.001$) à température ambiante, ce cas de figure est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique.
- Si $t < 1$, le cation présent sur le site B comble la cavité octaédrique et le cation placé en A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. On observe alors une déformation de celle-ci afin de minimiser les distances A-O et réduire la coordinance du cation présent sur le site A. C'est notamment le cas du composé BiFeO_3 ($t = 0.913$).

À cet égard, de nombreuses études basées sur le calcul du facteur de tolérance, se sont attachées à prédire et inventorier les évolutions structurales de nombreux composés.

I.3.2 L'ionicité des liaisons anions-cations

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une structure pérovskite de type ABX_3 est quantifié d'après l'échelle de *Pauling* [4] à partir de la différence d'électronégativité qui est donnée par:

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad (\text{I.3})$$

Où χ_{A-X} et χ_{B-X} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A, B et les oxygènes ou halogènes associés. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi les pérovskites à base de plomb du type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO_3 et SrTiO_3 [5].

I.3.3 Rapport V_A/V_B

On peut également citer le rapport V_A/V_B qui est défini par le rapport du volume du polyèdre du cation A (V_A) à celui du cation B (V_B) est exactement de 5 [6]. Ce rapport est une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite. Plus il est petit, plus la distorsion de structure est grande. À titre d'exemple, citons le cas de SrTiO_3 dont la structure est proche de la structure idéale décrite ci-dessus : $a_p = 3.905 \text{ \AA}$, $V_A = 49.623 (\text{\AA}^3)$, $V_B = 9.925 (\text{\AA}^3)$, $t = 1.002$ et $V_A/V_B = 4.9998$ [7].

I.4 MAGNETISME DANS LES MATERIAUX PEROVSKITES

L'étude concrète du magnétisme a vu le jour après la découverte de l'électron, le magnétisme a connu un essor considérable et une importance technologique considérable, les matériaux magnétiques sont présents partout en électronique, en électromécanique et électricité. 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 [8].

I.4.1 Moment magnétique

Le moment magnétique atomique résulte des états quantiques de spin des électrons ainsi que leur mouvement orbital autour du noyau. De ce fait, 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 $\mu_B = 9,274.10^{-24} \text{ A.m}^2$ 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 le matériau est *diamagnétique* et c'est là où tous les électrons sont appariés et le moment magnétique total est nul. Le champ magnétique appliqué cause une déformation des orbitales de manière que la circulation des électrons crée un champ magnétique qui s'oppose au champ extérieur, ce qui diminue le champ magnétique à l'intérieur du matériau. Exemple : l'argent et le bismuth. Dans le cas contraire un matériau est *paramagnétique* lorsqu'il y a des électrons non-appariés (métaux de transition, etc.) et le moment magnétique total n'est pas nul. Sous l'effet du champ magnétique appliqué, ces moments magnétiques élémentaires d'origines de spin et d'orbital, tendent à s'aligner avec le champ extérieur, ce qui augmente l'intensité du champ à l'intérieur du matériau. Le paramagnétisme est déterminé par les propriétés des atomes individuels. L'effet diamagnétique existe, mais il est submergé par l'effet dominant du paramagnétisme. Exemple : *le manganèse et le tungstène*.

I.4.2 Différentes formes de magnétisme

Le couplage entre les spins et la structure du cristal va déterminer le type d'état magnétique, selon l'alignement des spins on distingue trois types d'état magnétique.

a- Le ferromagnétisme:

Dans un matériau ferromagnétique tous les spins sont ordonnés parallèlement dans le réseau cristallin (la même direction). Leur aimantation est forte au-dessous d'une température d'ordre appelé *température de Curie ferromagnétique* [9]. Un corps ferromagnétique possède une aimantation spontanée même en absence du champ magnétique extérieur. Exemple : *le nickel et ses alliages comme NiFe.*

b- L'antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques sont caractérisés par le fait que les moments magnétiques sont ordonnés antiparallèlement dans deux sous-réseaux cristallins, dont les aimantations se compensent, l'aimantation macroscopique résultante étant nulle. Exemple : *les alliages FeMn et l'oxyde NiO.*

c- Le Ferrimagnétisme

Les spins sont répartis dans deux sous-réseaux alignés dans des directions antiparallèles mais n'ont pas la même valeur. Elles 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* [9]. Exemple des matériaux ferrimagnétiques : Fe_3O_4 , $BaFe_{12}O_{19}$.

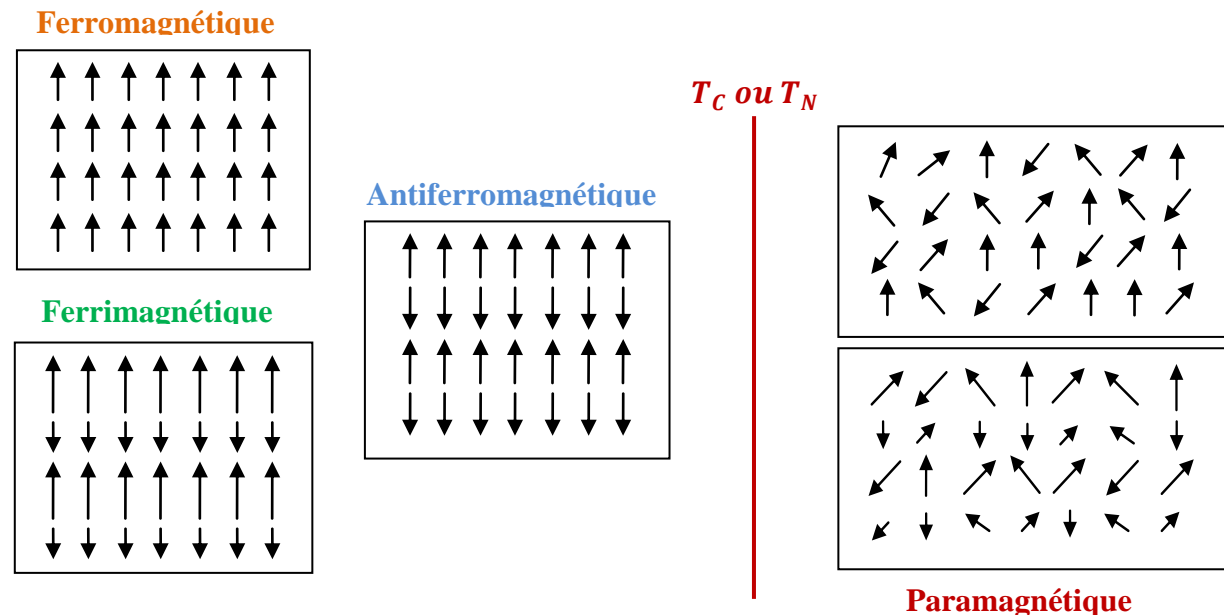


Figure I.4: Différents états magnétiques : Ferromagnétisme, Antiferromagnétisme, Ferrimagnétisme et Paramagnétisme.

I. 5 CLASSIFICATIONS DES MATERIAUX PEROVSKITES

Les matériaux pérovskites prennent une place de plus en plus importante et selon la façon dont ces bandes électroniques sont réparties, il est possible de différencier trois types de

matériaux : les isolants, les conducteurs (métaux) et les semi-conducteurs comme le montre la figure I.5.

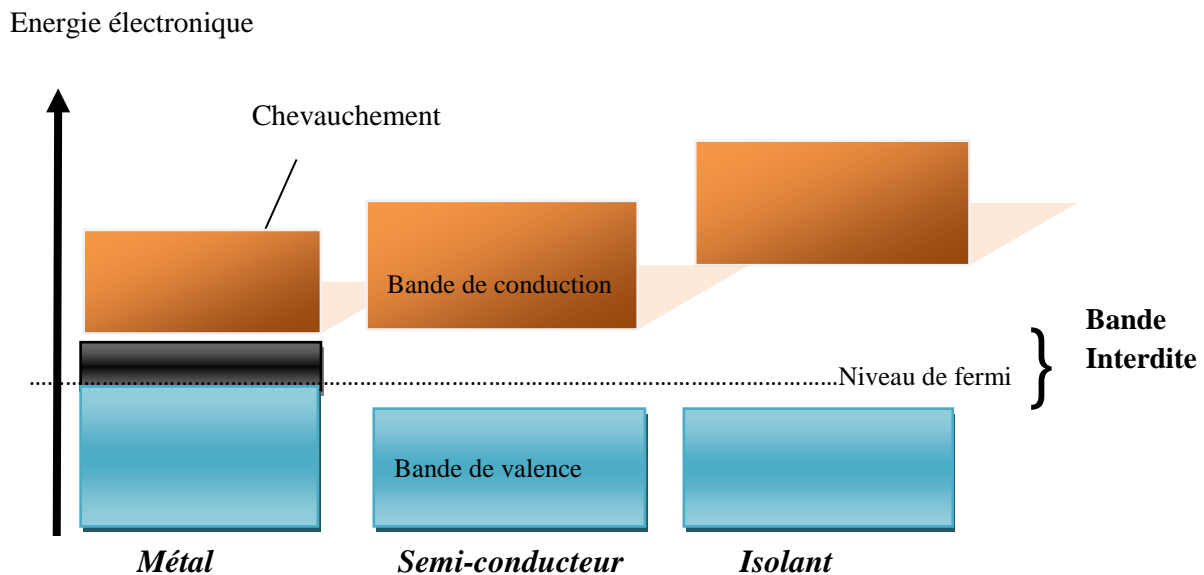


Figure I.5 : Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.

I.5.1 Matériaux conducteurs

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

I.5.2 Matériaux isolants

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

I.5.3 Matériaux semiconducteurs

Dans l'ensemble des matériaux, les semiconducteurs constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques particulières. Ces derniers sont intermédiaires entre les métaux et

les isolants dont la résistivité varie de 10^{-3} à $10^4 \Omega \text{cm}$. La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencée au début du 19^{ème} siècle, dans un semi-conducteurs il existe deux types de conduction : la conduction par électrons et la conduction par trou [27].

Dans le Tableau 1.2, nous présentons quelques exemples sur les matériaux semi-conducteurs en fonction des éléments qui les constituent et de la position de ces éléments dans le tableau périodique (Mendeleïev).

Tableau I.2 : Quelques exemples sur les matériaux semi-conducteurs.

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

I.5.3.1 Différents types des matériaux semi-conducteurs

a) *Semi-conducteurs intrinsèques*

Un semi-conducteur est dit intrinsèque [10] lorsque le matériau n'est pas pollué par des impuretés qui peuvent changer la concentration en porteurs libres, ces matériaux sont très purs et très bien cristallisés (présentant un réseau cristallin parfaitement périodique). A la température 0 K, un semi-conducteur intrinsèque serait un isolant tandis que pour une température T différente de 0 K, les électrons, de concentration n, peuvent devenir libres et passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). En laissant des trous dans la BV, de concentration notée p. Comme il n'y a aucun atome dopant dans un semi-conducteur intrinsèque, tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence (Il y a donc autant d'électrons que de trous). La figure I.6 explique le fonctionnement d'un semi-conducteur intrinsèque.

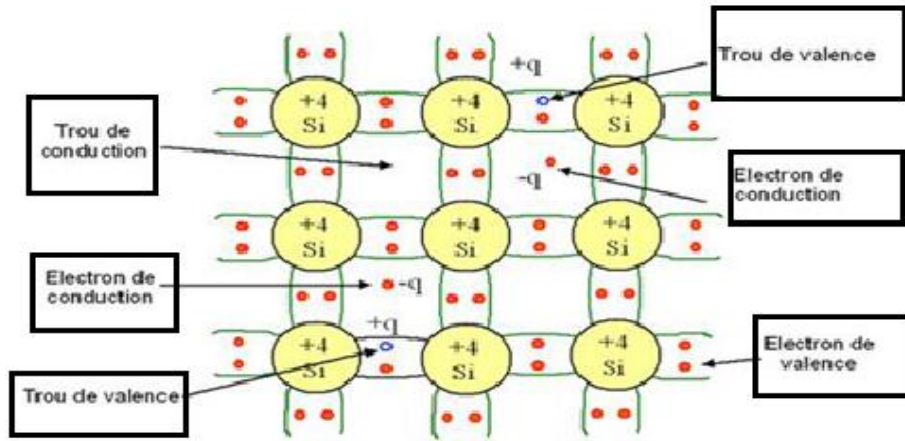


Figure I.6: Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur intrinsèque (Si).

b) Semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés qui conduit à une modification du nombre de ses porteurs libres ainsi que leurs propriétés électriques. Selon la nature de l'impureté, on peut choisir le type de conduction : par électron (type N) ou par trou (type P). De ce fait, un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui donnant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc...) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...).

∅ Semi-conducteurs de type P :

Un semi-conducteur de type P est un semi-conducteur intrinsèque (ex : silicium Si) dans lequel on introduit des impuretés de type accepteurs (ex : Bore B ou Indium In). Ces impuretés sont appelées ainsi parce qu'elles acceptent un électron de la bande de conduction pour former une liaison avec le cristal semi-conducteur (figure I.7). Ces dopants ne possèdent que trois électrons de valence : il manque donc un électron pour compléter la liaison. Ainsi, un emplacement dans le réseau est vacant et à la place de cet électron capturé apparaît un trou mobile. A température normale, tous les atomes du dopant allient un électron, en générant autant de trous mobiles que le nombre de ces atomes.

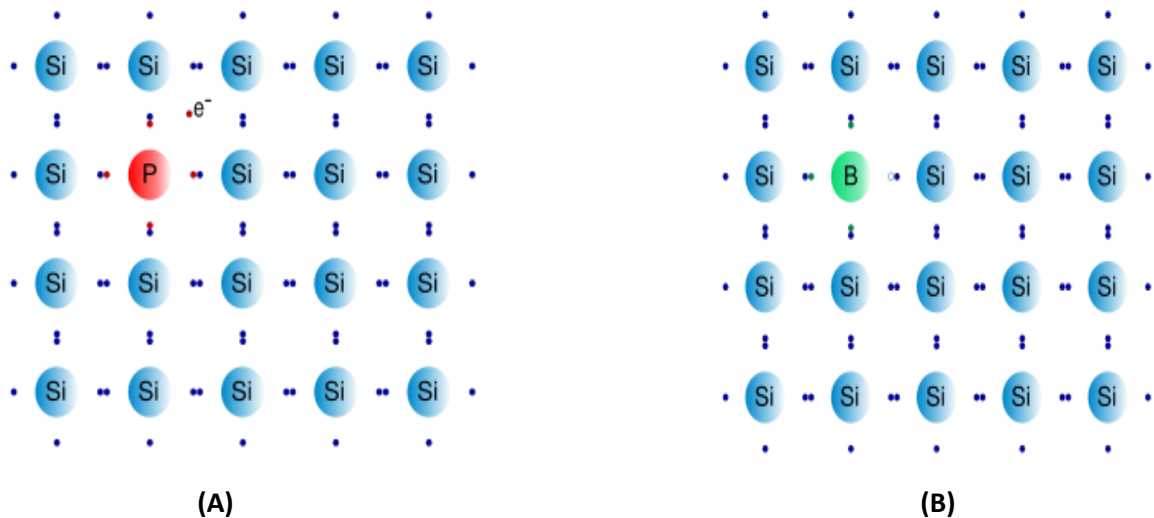


Figure I.7 : Atomes de Phosphore (A) et de Bore (B) en position substitutionnelle dans un réseau de silicium.

La figure ci-dessus présente des exemples de dopage du Silicium respectivement par du Phosphore (dopage n) et du Bore (dopage p). Dans le cas du Phosphore (figure I.7(A), un électron supplémentaire est amené. Dans le cas du Bore (figure I.7(B), il manque un électron ; c'est donc un trou d'électron qui est amené.

⊗ *Semi-conducteurs de type n :*

Pour un tel type de matériau, on introduit, en quantité suffisamment faible, des atomes (appelés impuretés) de type donneur afin de privilégier la conduction par électrons dans le cristallin. Cette impureté possède 5 électrons sur sa couche périphérique (atome de la colonne V) qui entrent dès lors dans le maillage du réseau cristallin (atome de la colonne IV) à quatre électrons dans la couche de valence. Dans cette organisation, chaque type d'atomes mettent en commun quatre électrons périphériques, le cinquième électron est considéré comme étant en «excès» : un faible apport d'énergie (0.01 eV) peut le libérer. A la place de cet électron, une lacune chargée positivement se crée, ce n'est pourtant pas un trou libre car l'énergie reçue par l'atome n'est pas assez importante pour pouvoir capturer un électron appartenant à un atome voisin. Cette lacune ne peut donc pas se propager dans le cristal comme c'était le cas lors d'un dopage de type P, par conséquent les électrons dans le cristal deviennent majoritaires, les trous minoritaires et les atomes ionisés positifs.

I.5.3.2 Structure de bandes d'un semi-conducteur

Un électron ne peut prendre que certaines valeurs d'énergies qui dépendent de la configuration de l'atome. On parle de « couches énergétiques » d'un atome ou de niveaux de l'énergie autorisés pour les électrons. Si le système est composé d'un nombre important d'atomes, les niveaux individuels se transforment en zones énergétiques avec un très grand nombre d'états très rapprochés. Les bandes d'énergies permises pour un électron sont séparées par des bandes interdites qui représentent le domaine des énergies que les électrons ne peuvent pas avoir « gap énergétique ». La bande située au-dessus du gap est appelée « bande de conduction » (BC). A 0 K, elle ne contient pas d'électrons libres, contrairement à la bande située au-dessous appelée « bande de valence » (BV), qui est pleine à 0 K. Le fait que ces deux bandes (BC ou BV) soient complètement vides ou pleines suppose que la conduction électrique ne peut exister.

Il existe des semi-conducteurs à gap direct et a un gap indirect :

a) *Semi-conducteur à Gap direct*

Dans les semi-conducteurs à gap direct le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même point (même vecteur d'onde \vec{k}) dans la zone de Brillouin (ZB) (voir Fig. I.8).

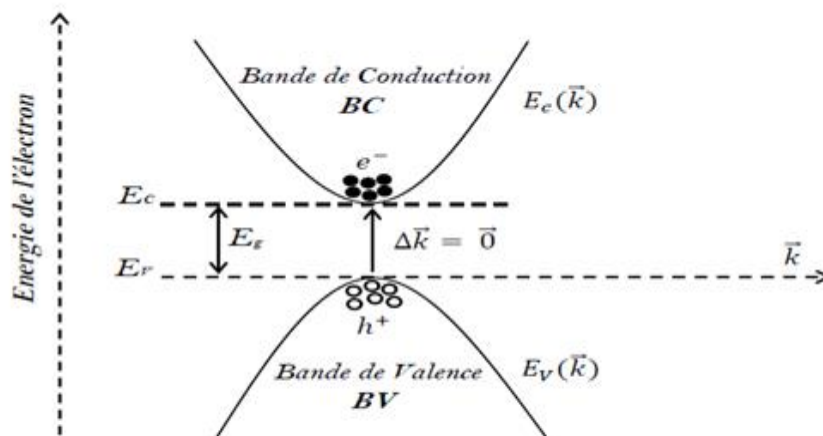


Figure I.8: Semi-conducteur à gap direct.

La transition électronique entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) conserve le vecteur d'onde ($\vec{\Delta K}$). 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) (voir figure I.8).

b) Semi-conducteur à gap indirect :

Dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect le minimum de la bande conduction est situé à une distance $\vec{\Delta K} \neq 0$ du maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin (ZB) (voir figure I.9). La transition électronique entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) est accompagnée par le changement de la quantité de mouvement $\vec{\Delta P}$, c'est-à-dire le vecteur d'onde n'est pas conservé.

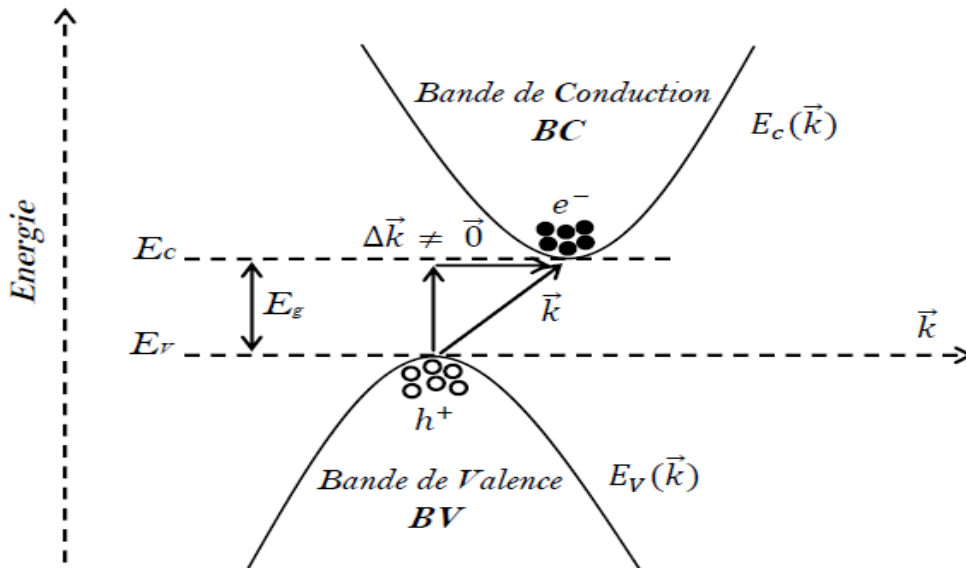


Figure. I.9: semi-conducteur à gap indirect.

Tableau I.3 : Quelques exemples de largeur de bande interdite ainsi que de distances interatomiques.

Atome	EG (eV)	Type de matériau	d (Å)
C (Carbone)	5.5	Isolant	3.567
Si (Silicium)	1.1	Semi-conducteur	5.431
Ge (Germanium)	0.7	Semi-conducteur	5.646
Sn (Etain)	0	Conducteur	6.489

I.6 DEMI-METAUX ET LEUR APPLICATION DANS LA SPINTRONIQUE

I.6.1 Définition d'un demi-métal

De Groot et ses collaborateurs [11] ont découvert le concept de demi-métal ferromagnétique dont la définition est relativement simple. C'est un matériau caractérisé par le fait qu'au niveau de Fermi, il existe une seule population de spin, ainsi la conduction est assurée uniquement par des spins "up" (ou "down") ; le courant est alors 100 % polarisé en spin. D'une manière plus éclairante, ils décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteur ou isolant pour les spins minoritaires (ou l'inverse). Ils ont découvert cette propriété en faisant des calculs de bande sur les composés de la famille demi-Heusler et notamment sur le NiMnSb, faisant de ce composé le premier semi-métal prédit par un calcul de structure de bande [12].

L'année suivante les mêmes auteurs effectuent des mesures d'ellipsométrie sur des échantillons polycristallins de PtMnSb et NiMnSb dans des conditions d'ultravide [13]. Ils mettent en évidence un gap de conductivité optique pour les spins minoritaires qui est compatible avec la prédiction des calculs de structure de bande obtenue précédemment. Cette découverte a permis de lancer une activité de recherche pour découvrir de nouveaux matériaux semi-métalliques par calcul de bande. Nous verrons plus de détail dans la partie résultats et discussions.

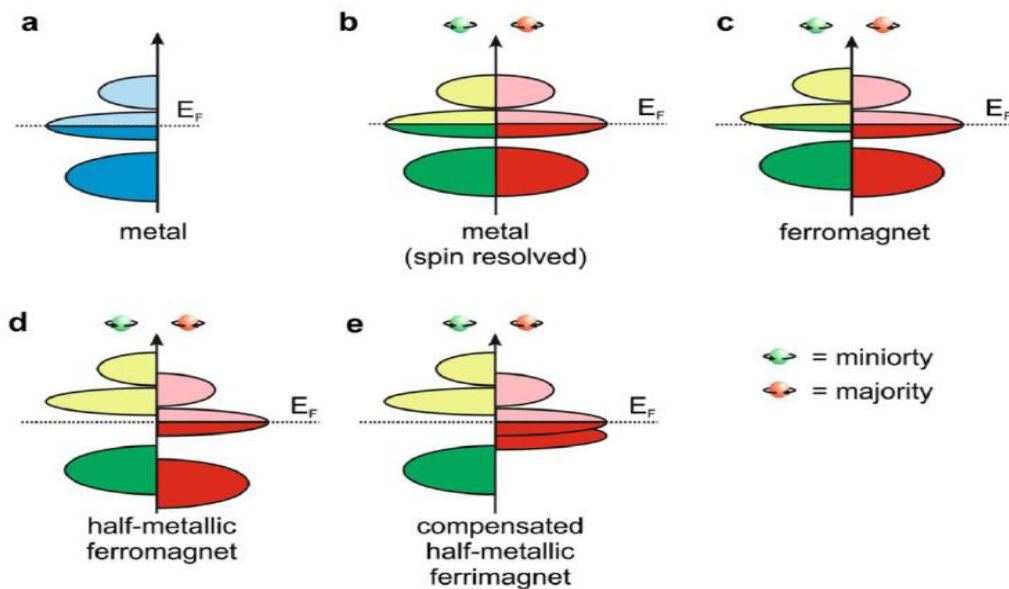


Figure I.10: Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal et d'un matériau demi métallique.

La Figure I.10 donne une représentation schématique de la densité d'états (DOS) de : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable. (d) un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin. Formellement, la polarisation de spin complète de porteurs de charge dans un HMF n'est atteinte que dans le cas limite de la température zéro et la disparition des interactions spin-orbite. Comme la plupart des composés pérovskites ne contiennent que des éléments 3d donc ne présentent aucun couplage spin-orbite, ils sont des candidats idéaux pour présenter le ferromagnétisme demi-métallique comme le cas de NaVF_3 et NaCoF_3 .

I.7 L'INTERET DES DEMI-METAUX POUR L'ELECTRONIQUE DE SPIN

I.7.1 Magnétorésistance Géante (GMR)

L'effet GMR (en anglais Giant Magnétorésistances) a été mis en évidence expérimentalement en 1988[14], est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle se manifeste par une importante modification de la résistance de ces empilements sous l'effet d'un champ magnétique. En supposant qu'à champ nul, les deux couches ferromagnétiques adjacentes ont une aimantation antiparallèle, alors, sous l'effet d'un champ magnétique externe, les aimantations respectives des deux couches s'alignent et la résistance de la multicouche décroît et devient constante. Si les champs coercitifs des deux électrodes ferromagnétiques sont différents, il est possible de les commuter indépendamment. Ainsi, on peut réaliser un alignement parallèle ou antiparallèle. Ce système, appelé vanne de spin ou spin-valve, présente un grand intérêt industriel et commercial car il est utilisé notamment dans les têtes de lecture des disques durs. La magnétorésistance géante MRG est aussi observée dans des composés granulaires, par exemple dans des matrices de cuivre contenant des granules de cobalt [15]. Cependant, les effets ne sont pas aussi importants que ceux présentés par les multicouches et les champs de retournement des aimantations sont également plus élevés. Des effets de la GMR ont été observés dans de très nombreux types de multicouches magnétiques et des valeurs de magnétorésistance supérieure à 200% ont été atteintes avec des multicouches Fe/Cr [14].

I.7.2 Magnétorésistance tunnel

Afin d'obtenir des densités d'intégration de plus en plus importantes avec les dispositifs à magnétorésistance géante, il faut à la fois diminuer les tailles en nano structurant ces dispositifs et augmenter leur résistance électrique. Or, cette dernière est limitée par la présence d'une couche métallique entre les deux couches ferromagnétiques. Ce problème peut être résolu en introduisant une couche non magnétique, isolante (ou semi-conductrice) entre les deux couches ferromagnétiques. Dans ce type d'empilement, la couche isolante ou semi-conductrice, très fine, est une barrière qui autorise le transport électronique par effet tunnel. On obtient alors une jonction tunnel magnétique, et la magnétorésistance observée est appelée magnétorésistance tunnel (TMR). Celle-ci consiste en une variation de la résistance électrique de la jonction sous l'effet d'un changement de l'orientation relative des aimantations des couches ferromagnétiques (Figure I.12). La magnétorésistance tunnel a été décrite pour la première fois par Jullière en 1975[16]. Mais ce n'est qu'après l'obtention d'une magnétorésistance tunnel élevée à température ambiante (Moodera, Kinder et al. 1995) que la communauté scientifique s'est focalisée sur l'effet tunnel polarisé en spin.

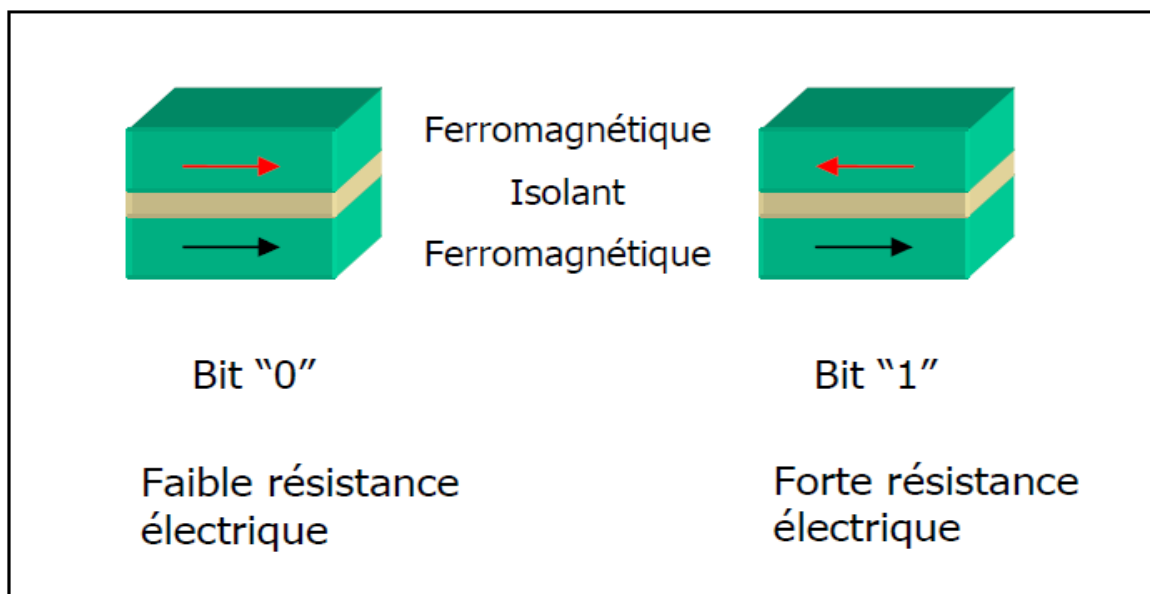


Figure I.11: les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique.

Une jonction tunnel magnétique est composée de deux couches ferromagnétiques séparées par un isolant ou un semi-conducteur. Les deux couches ferromagnétiques peuvent avoir leurs aimantations soit parallèles, la résistance entre ces deux couches est alors faible, soit antiparallèles et la résistance est alors élevée.

I.8 SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX PÉROVSKITES

La chimie du solide offre divers modes de synthèse des matériaux pérovskites. Les propriétés catalytiques des matériaux pérovskites dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des matériaux pérovskites, comme la voie sol-gel, l'hydrolyse de flamme, la méthode de co-précipitation [22]. Ce pendant la méthode de synthèse par réaction à l'état solide [21,23 ,24], reste la plus utilisée.

Cette méthode consiste à préparer des poudres à partir d'un mélange. Au début, les éléments constitutifs sont préalablement séchés à haute température et sous une atmosphère contrôlée (O₂, Ar,..) ou sous vide. Ensuite sont pesées puis mélangées intimement dans un mortier en agate afin d'homogénéiser le mélange réactionnel. Généralement, les réactions sont effectuées dans une nacelle d'or, de platine ou d'alumine (dégazée à 600°C pendant 30minutes). Après que les échantillons ont été trempés, ils ont été examinés par des techniques de diffraction des rayons X sur poudre pour déterminer les phases présentes.

La spectroscopie par diffraction X est cruciale car elle nous permet de vérifier la qualité de la cristallinité de nos échantillons. Un cristal est un empilement périodique d'atomes. Lorsque le cristal est irradié par un faisceau de rayons X, chaque atome du cristal diffuse une onde qui se propage dans toutes les directions (Figure I.12). La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, ces rayons diffusés vont interférer alternativement. On observe alors des pics de diffraction dans certaines directions déterminées par la loi de Bragg:

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{I.4})$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, n l'ordre de diffraction, et d la distance interatomique. Par la mesure des angles θ et des ordres de diffraction p , connaissant λ on déduit les distances interatomiques d dans plusieurs directions de l'espace. De plus, l'intensité du signal dépend du type d'atomes qui constituent ces plans. On peut donc ainsi obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal.

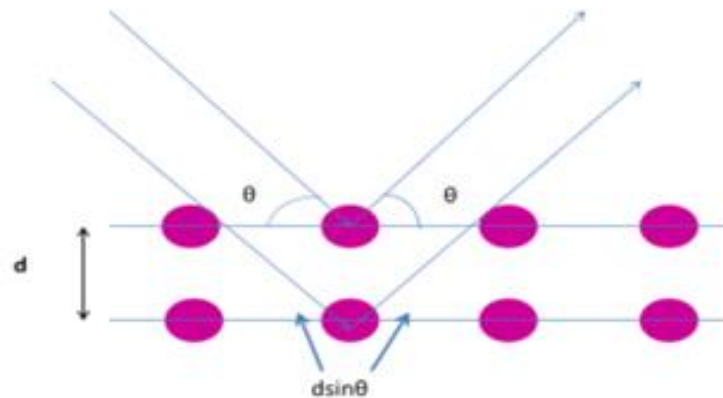


Figure I.12 : Principe de la cristallographie par diffraction de rayon X.

A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées et donc il faut suivre les étapes nécessaires pour une synthèse par réaction à l'état solide :

- ⊗ Préparation de la Matière premières (**la poudre**).
- ⊗ Mélange, Broyage.
- ⊗ Calcination.
- ⊗ Caractérisation en utilisant DRX



- La position.
- La forme.
- L'intensité relative.

I.9 Conclusion

Ce premier chapitre constitue un état de l'art sur les Fluoro et Oxyde pérovskites, nous avons présentés des généralités sur les matériaux pérovskites du point de vue de leurs structures cristallines, leurs classifications et leurs propriétés d'usage, ainsi les différentes méthodes de synthèse de cette classe des matériaux. Nous avons aussi rapporté dans ce chapitre les notions de base sur les différents types de magnétisme qui ont fait l'objet dans notre étude. Les matériaux pérovskites ont acquis un énorme intérêt et sont devenue l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche scientifique en raison de la simplicité de leur structure cristalline. Vue de leur propriété intéressante discuté dans ce chapitre, nous allons étudier dans le chapitre suivant les différentes techniques de modélisation numérique qui est basé sur la simulation quantiques de premiers principes « *ab-initio* » et en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées.

REFERENCES

- [1] R. H. Mitchell, Almaz Press Inc., Ontario, Canada (2002).
- [2] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII* (1928) .
- [3] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr.* 32, 751 (1976) .
- [4] L. Pauling, New York: Cornell University Press. p. 267, (1967)
- [5] T. R. ShROUT and A. Halliyal. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 704-711 (1987).
- [6] N. W. Thomas, *Acta Cryst. B* 54, 337-344 (1989) .
- [7] J. Hutton and R.J. Nelmes, *Acta Cryst. A* 37, 916-920 (1981).
- [8] M. Gerl and J.-P. Issi, *Traité des Matériaux volume 8, Physique des Matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1997).
- [9] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, 5^e édition, (1983).
- [10] thèse doctorat Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition /université de mosta en 2014.
- [11] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett* 50, 2024(1983).
- [12] Emmanuel Favre-Nicolin, Thèse de doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier (2003).
- [13] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow *J. Appl. Phys* 55, 2151(1984).
- [14] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas. *Phys Rev Lett.* 61, 21, 2472-2475 (Nov 1988).
- [15] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn. *Phys. Rev. B* 39, 7, 4828-4830 (Mar 1989).
- [16] M. Julliere. *Physics Letters A*, 54 : 225-226, (1975).
- [17] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, *Observation of the Spin Hall Effect in Semiconductors*, *Science*, 306 (2004), pp. 1910_1913.
- [18] G.A. Sycheva, *Glass Physics and Chemistry* 24 (5) (1998) 406-410.
- [19] T.fukuda, K. shimamura, A Yoshikawa and E.G. Villora *OPTO-Electronics Review* (2), 109-116 (2001).
- [20] A. Duvel, M. Wilkening, R.Uecker, S. Wegner, V. Sepelak and P. Heitjans volume 12 number 37 7 October 2010 | Pages 11153–11796.
- [21] Geguzina, G.A., Sakhnenko, V.P.: *Crystall. Rep.* 49, 15 (2004).
- [22] thèse doctorat SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICOCHEMIE DES OXYDES La Cr1-xCuxO3 université mohamed khider biskra 20-10-2015.
- [23] G. Shirane, R. Pepinsky, *Phys. Rev.* 91 (1953) 812.

- [24] P. D. Dernier, J. P. Remeika, *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 187.
- [25] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, Observation of the Spin Hall Effect in Semiconductors, *Science*, 306 (2004), pp. 1910.
- [26] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, *Phys. Rev. B*, 68, 144431 (2003)
- [27] A. Aouina, Mémoire de magister », Role du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semiconducteurs ZnS », Université de Constantine.

Chapitre II

METHODOLOGIE DE CALCUL

II.1 INTRODUCTION

Le progrès récent dans la description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basé sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de cette équation ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger [1-3]. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Parmi les arrangements qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus, c'est le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), que nous allons le décrire dans cette section. Nous préciserons, en particulier, le but de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Cette théorie constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs ab-initio des différentes propriétés de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [4] et Fermi [5] à la fin des années 1927 ensuite elle a été développée par Hohenberg et Kohn en 1964 [6] puis Kohn et Sham en 1965 [7]. Elle permet en substance de réduire le problème complexe d'un gaz d'électrons interagissant fortement (en présence de noyaux atomiques), au problème plus simple de l'évolution d'un seul électron circulant dans un potentiel effectif non local. C'est le cas de la plupart des études actuelles par calculs de premier principe. Les méthodes ab initio qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées. Enfin, les fondements et différents exemples d'approximations seront décrits. L'ensemble des notions abordées dans ce chapitre ont été inspirée de plusieurs ouvrages de la chimie quantique [8-12].

II.2 EQUATION DE SCHRÖDINGER

La connaissance de l'ensemble de caractéristiques d'un système atomique, moléculaire ou cristallin peut être obtenue à partir d'une fonction d'onde déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps en fortes interactions, ce qui fait la résolution directe de l'équation de Schrödinger est presque irréalisable dans la majorité des cas.

Dirac a énoncé en 1929 ; « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible » [8]. Le premier postulat de la mécanique quantique stipule que l'état et toutes les propriétés observables d'un système quantique sont en principe déterminés par sa fonction d'onde Ψ qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger généralisée [1]:

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

Dans laquelle H représente l'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps, ψ représente la fonction d'onde de toutes les coordonnées et E est la valeur numérique de l'énergie totale du système. Pour un système isolé à n électrons et N noyaux l'opérateur Hamiltonien non relativiste total, peut s'exprimer plus précisément selon l'expression suivante :

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

Les termes apparaissant dans l'Hamiltonien prennent la forme explicite suivante :

- $\hat{T}_e = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2$, est l'énergie cinétique des électrons.
- $\hat{T}_n = -\sum_\alpha \frac{1}{2m_\alpha} \nabla_{R_\alpha}^2$, est l'énergie cinétique des noyaux.
- $\hat{V}_{n-n} = +\frac{1}{2} \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}$, interaction répulsive noyaux- noyaux.
- $\hat{V}_{n-e} = -\sum_{\alpha, i} \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|}$, interaction attractive noyaux-électrons.
- $\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{j < i} \frac{1}{|r_i - r_j|}$, interaction répulsive électrons - électrons.

Où:

- r_i ($i=1 \dots n$) définissent les coordonnées des électrons, n est le nombre d'électrons.
- ∇_i : Représente l'opérateur gradient de la particule i .
- R ($\alpha=1 \dots N$) sont les positions des noyaux et N est le nombre d'atomes dans le système.

Les indices α et β se rapportent aux noyaux et les indices i et j aux électrons.

Sous cette forme l'équation de Schrödinger est trop complexe et impossible à résoudre, car la mécanique quantique ne dispose d'aucune méthode pour la résolution des problèmes à un grand

nombre de particules. On cherche à résoudre cette équation indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est à dire le fondamental. Résoudre ce problème aux valeurs propres est donc complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnelle approprié. On voit bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de cette équation est particulièrement ardue voire impossible due au nombre de corps qui est supérieur ou égal à deux d'où la nécessité de chercher des approximations supplémentaires.

II.3 APPROXIMATIONS DE BASE

II.3.1 Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (1927)

Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons, par conséquent, leur vitesse est plus faible. Born et Oppenheimer [13] ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, lorsque le noyau se meut, les électrons vont répondre instantanément à ce mouvement en occupant toujours les états de cœur de leurs configurations nucléaires. Les positions des noyaux peuvent donc être considérées comme « figées » et deviennent invariables. Dans ce contexte, leur énergie cinétique \hat{T}_n peut être négligée dans un premier temps et leur énergie potentielle répulsive \hat{V}_{n-n} devient une constante.

On peut alors écrire l'Hamiltonien électronique selon l'équation suivante :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Ces simplifications ne suffisent pas pour résoudre le problème, donc on a recouru à d'autres approximations complémentaires.

II.3.2 Approximation de Hartree (1928)

L'approximation introduite par Hartree [14] en 1928, consiste à substituer le système à N_e électrons en interaction par un système à N_e électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, chaque électron se déplaçant dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. De ce fait, la fonction d'onde a N_e électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes ψ_i à un seul électron:

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.4})$$

L'Hamiltonien électronique donné par l'équation (II.2), s'écrit comme la somme des Hamiltoniens à un électron :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_n} \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) \quad (\text{II.5})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé. Hartree a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ auto-consistant (Self-Consistent Field method, SCF) comme un moyen qualitatif pour résoudre l'équation de Schrödinger (l'équation I.1), mais malgré tout sa cette approximation souffre cependant de différents problèmes: l'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions. La difficulté à décrire les électrons en interaction, nous oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre ce problème.

II.3.3 Approximation de Hartree-Fock (1930)

L'approximation de Hartree-Fock [15] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de deux particules. Fock a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.6})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation. $\psi_i(\vec{r}_i)$ Représente la fonction d'onde d'un système de n électrons dans la représentation spin orbite.

Cette approximation conduit à des bons résultats, notamment en physique moléculaire, mais elle ne peut traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules [16]. Elle ne tient pas compte aussi des effets de corrélations électroniques. C'est plus facile de

comprendre la méthode de Hartree-Fock étant donné qu'elle est considérée comme la première étape dans l'évolution théorique de la DFT.

II.4 FONDEMENTS DE LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

La DFT est la théorie qui a permis le développement considérable que l'on connaît du calcul ab-initio. Le principe fondamental de cette théorie réside dans le fait que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. L'idée originale de la DFT a vu le jour dans les travaux de Thomas [4] et Fermi [5] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [17] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. Les théorèmes constituant la théorie de base de la fonctionnelle de la densité ont été formulés par Hohenberg, Kohn et Sham. Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique

II.4.1 Densité Electronique

Lors de ce chapitre, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle [18], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

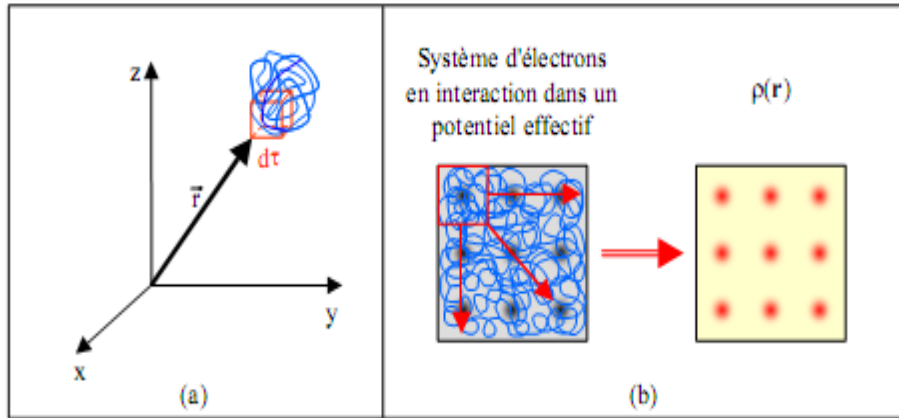


Figure II.1 : Représentation schématique de la densité électronique.

II.4.2 Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn [19] vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps, nous présentons leurs énoncés et nous les expliquerons brièvement dans ce qui suit.

Théorème 1 : « L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $v_{ext}(r)$ donné ».

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \tag{II.7}$$

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

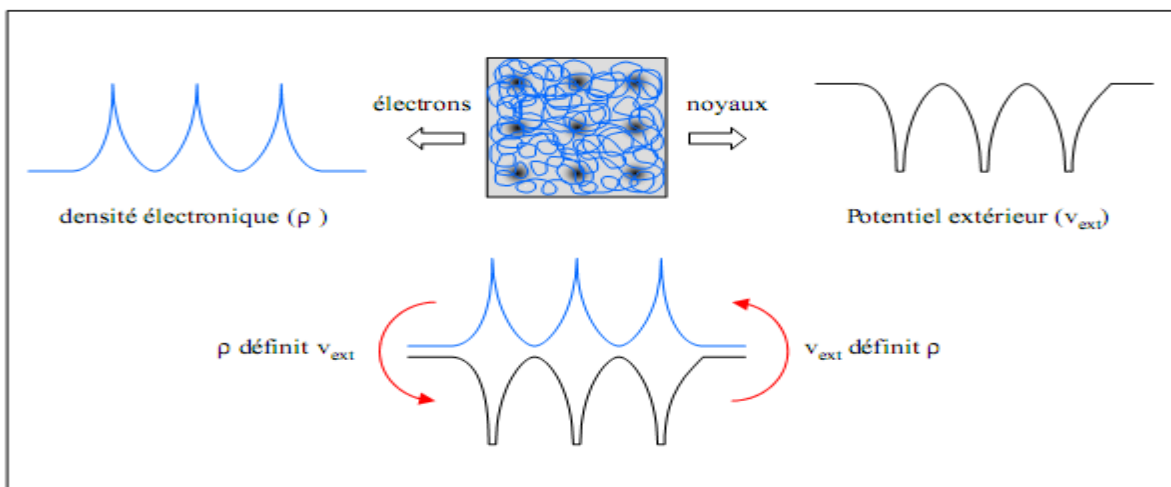


Figure II.2 : Premier théorème de Kohn et Hohenberg.

Théorème 2 : Le second théorème de Hohenberg-Kohn stipule que l'énergie apparait comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental et il s'énonce de la manière suivante:

« On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $F[\rho]$ en terme de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{ext}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental ».

La valeur minimale de l'énergie est normalisée par :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho(r)] \quad (\text{II.8})$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})U_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.9})$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.10})$$

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

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II.11})$$

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

Remarque : Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont été énoncés pour des systèmes non polarisés en spin, mais leur extension à des systèmes polarisés en spin est immédiate : E et les propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin down et spin up :

$$E \equiv E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (\text{II.12})$$

II.4.3 Equations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [20] ont eu l'idée de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} par un système auxiliaire de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} . Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes, en pratique cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines

approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de Kohn et Sham remplace le système à particules interagissant entre elles par un système moins complexe facilement résolubles, cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes :

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

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (II.13)$$

Avec $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$: le potentiel de Hartree .

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$: le potentiel d'échange et corrélation.

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les (ϕ_i) :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r)\right) \phi_i(r) = \epsilon_i^{KS} \phi_i(r) \quad (II.14)$$

Avec ϵ_i^{KS} et $\phi_i(r)$ sont les énergies propres et les fonctions d'ondes propres ,respectivement.

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (II.15)$$

La méthode de kohn et sham donne des solutions exactes du problème à N électrons en interactions, si la fonctionnelle d'échange et corrélation $V_{xc}[\rho(r)]$ est connue. Il est donc nécessaire de proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et corrélation.

II.4.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham :

$$H_{sp} \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (II.16)$$

Tel que : $H_{sp} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{xc} + V_{ext}\right)$ est l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{xc} + V_{ext}\right) \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (II.17)$$

Il existe diverses méthodes pour résoudre les équations de Kohn et Sham. On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}), le potentiel d'échange corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Dans cette thèse on a choisi un type de représentation, celui de (FP-LAPW) (Full potential –linearized augmented plane wave) qu'on va voir en détail dans la partie suivante.

Dans la méthode FP-LAPW, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrits sous la forme :

$$\varphi(r) = \sum C_{i\alpha} \varphi_{\alpha}(r) \quad (\text{II.18})$$

Où : $\varphi_{\alpha}(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La solution de l'équation de Kohn et Sham est obtenue pour les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent, la procédure habituelle est décrite sur le schéma de la Fig. II.3. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_0 pour diagonaliser l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S)$. Tel que H représente la matrice Hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.19})$$

Où l'indice i représente le nombre d'itération(i) et α le paramètre de mixage. la procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (voir la fig. II.3)

- Commencer par une densité d'essai pour la première itération
- Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
- Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
- Calculer la nouvelle densité.
- Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).

- Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

Nous avons maintenant une méthode pratique pour résoudre le problème électronique des états fondamentaux, si la densité électronique est donnée, toutes les propriétés d'un système peuvent être calculées via l'approche de Kohn-Sham. Ceci est devenu possible grâce au modèle des électrons indépendants. Cependant, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation demeure inconnu et ne peut être exprimée d'une façon exacte.

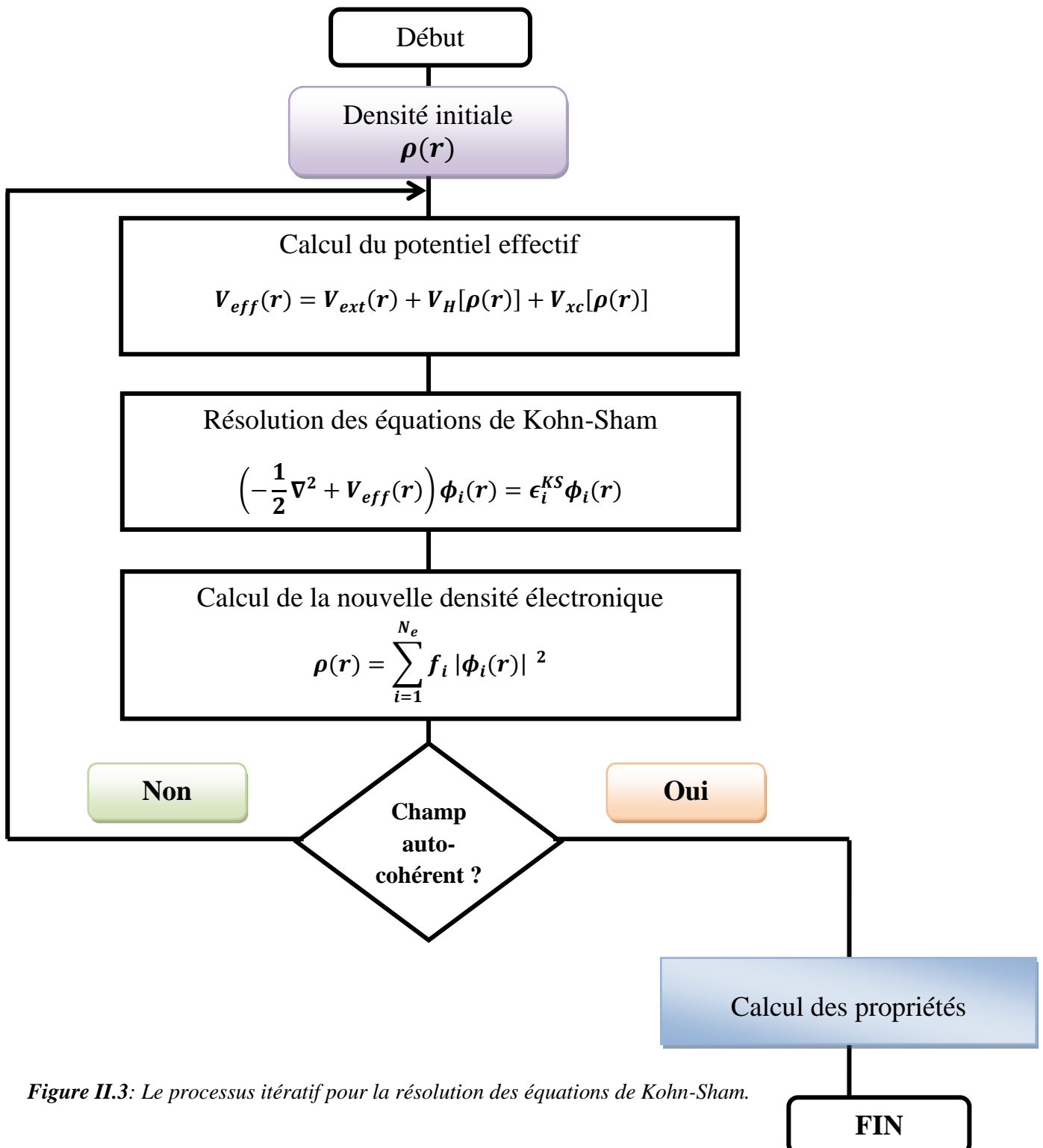


Figure II.3: Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II.5 APPROXIMATIONS DE L'ÉCHANGE-CORRÉLATION DANS LA DFT

La théorie DFT est, au stade des équations de Kohn et Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système à N électrons en interaction. La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation E_{xc} . Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Afin de permettre la résolution des équations de Kohn-Sham, trois classes de fonctionnelles sont disponibles. La première fonctionnelle propre DFT, proposée dans ce sens est l'approximation de la densité locale (LDA). Elle a été proposée dans le document original de Kohn-Sham en 1965, mais la philosophie était déjà présentée dans la théorie de Thomas-Fermi-Dirac [9]. D'autres approximations ont par la suite été proposées afin d'améliorer le traitement de l'échange-corrélation proposé au niveau de LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prises en compte de la non-homogénéité, comme dans les approximations du gradient généralisé (*Gradient Generalized Approximation* GGA), et la TB-mBJ.

II.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA [21] (en anglais Local Density Approximation) est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de la LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.20})$$

Avec : $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$ constante. La fonctionnelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation, telle que:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (\text{II.21})$$

Où: $\epsilon_x^{LDA}[\rho(r)]$: fonctionnelle d'échange et $\epsilon_c^{LDA}[\rho(r)]$: fonctionnelle de corrélation

La partie échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [22] (symbolisée par S fait que cette expression fut reprise par Slater) :

$$\epsilon_x^S[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.22})$$

Pour la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Plusieurs paramétrisations différentes ont été proposées depuis le début des années 1970 ; Barth et Hedin (1972) [23], Vosko et *al* (1980) [24], et Perdew et Zunger (1981) [25]. Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations de Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [26]. Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à fort effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

II. 5.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations) [27-28] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité (r^{\rightarrow}) alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale (r^{\rightarrow}) et de son gradient $\nabla\rho(r^{\rightarrow})$. L'expression du terme échange-corrélation s'écrit dans sa forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)|\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.22})$$

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

En particulier, il existe plusieurs versions de la GGA : WC (Wu-Cohen) [29] et EV (Engel Vosko) [30], la plus utilisées actuellement en physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [31]. Ces méthodes non-empiriques sont simples et précises. L'utilisation de la GGA permet en effet d'accroître la précision des calculs par rapport à la LDA et permet d'améliorer 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 des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée.

II. 5.3 Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé(GGA) avec polarisation du spin

Pour les systèmes magnétiques (ceux à couches d, f incomplètes), les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} qui représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. L'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle de deux densités de spin haut et bas (spin Up et spin down) et elle est définie de la manière suivante [32,33]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.23})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.24})$$

Avec : $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$

II. 5.4 Approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U)

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U, terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande. Les méthodes LDA/GGA sont alors insuffisantes et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. Les isolants de Mott Hubbard tels que les composés de métaux de transition de la fin de la série 3d, de terres rares, ou d'actinides sont en effet obtenus métalliques en LDA. Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode LDA, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital l. Le potentiel effectif mono électronique qui est une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales ayant la même valeur de l. Ceci viole la deuxième règle de Hund associée à la polarisation orbitale et responsable des moments locaux.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard , $\hat{H}_{Hubbard}$ [34-37]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev *et al.* [38], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (\text{II.25})$$

- $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier.
- U est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage.

$$U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n) \quad (\text{II.26})$$

- J représente l'énergie d'échange écrantée, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner.
- Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intra-site.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev et al. [38, 39], est obtenue selon l'équation suivante :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m',\sigma}^2) \quad (\text{II.27})$$

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément mais par leur différence ($U_{eff} = U - J$). La valeur de coefficient U est généralement obtenue à partir de calculs annexes dits « calcul LSDA contraint » [71] ou à partir des données expérimentales.

II.5.5 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha [40] notée (MBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [21] et GGA [27,28]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans *Physical Review Letters*, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [41], qui a été implémentée dernièrement dans le code Wien2k. Tran et Blaha [42] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [41] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé (PEO). Ils ont constatés que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées [43]. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [42] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause

de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnels hybrides [44,45] et la méthode GW [46-48]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [42] a la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.28})$$

Où $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons, $t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \phi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique, et $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [49] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme x_σ dans l'équation (II.28) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla \rho_\sigma(r)$, $\nabla^2 \rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$

$$\text{Avec } V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{II.29})$$

Tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi \rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.30})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (II.28), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(r)}{\rho(r)}$ [42] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.31})$$

Où : V_{cell} est le volume de la maille élémentaire, et α , β et sont deux paramètres indépendants dont les valeurs sont : $\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$. Ces deux paramètres sont obtenus selon un ajustement aux résultats expérimentaux.

II.6 Introduction à la méthode Linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW)

Dans le but de prédire les propriétés électroniques des matériaux, diverse méthode ont été employées en allant des méthodes classiques aux approches de la mécanique quantique. Ainsi plusieurs méthodes de calcul ont vu le jour, à savoir : Les méthodes empiriques, Les méthodes semi-empiriques et les méthodes de premier principe ou ab initio. Ces dernières demandent beaucoup de temps de calcul, mais leurs avantages c'est qu'ils ne nécessitent aucune donnée expérimentale dans les calculs. En vue de décrire correctement les fonctions d'ondes de l'électron du système étudié, il est nécessaire de choisir un ensemble approprié de fonctions de base simples avec lesquelles on peut écrire un développement de série de fonctions d'ondes électroniques.

En effet, la résolution des équations de Kohn-Sham nécessite l'utilisation d'un deuxième type d'approximation qui est d'ordre "technique" lié à la mise en œuvre pratique d'un code de calcul (et non à la DFT), et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution de ces équations ; il s'agit principalement du choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états monoélectroniques de Kohn-Sham et du choix de la forme du potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, c.-à-d., le potentiel externe. Les bases de fonctions d'ondes sont répertoriées dans trois types : (1) combinaison linéaire d'orbitales atomiques (linear combination of atomic orbitals "LCAO"), (2) ondes planes augmentées linéarisées (linearized augmented plane waves "LAPW") et (3) ondes planes (plane waves "PW"). De l'autre côté, on pourra citer trois formes du potentiel : le modèle de jellium, la méthode des pseudopotentiels et les méthodes tous électrons. Dans cette partie on ne s'intéresse qu'à la description des approches implémentées dans notre code de calcul "Wien2K".

II.6 .1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) [50,51] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW). Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur les différents aspects de la méthode APW et ces motivations dans la méthode LAPW. En 1937, Slater [52,53] a développé une nouvelle méthode APW dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions [54]:

- La première région appelé également la région Muffin-Tin (MT) est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S) de rayon R_{α} , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger.
- La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (figure III-1).

La convergence dans cette méthode est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{mt} * K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais

elle est lourde en temps de calcul. Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2k, développé par *Blaha* et *Schwarz* [55] depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne.

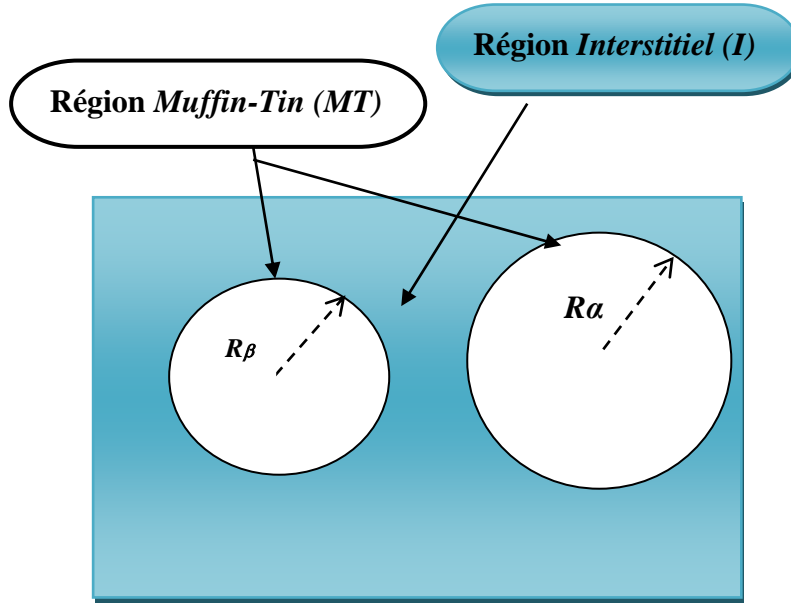


Figure II.4: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : Sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β respectivement.

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

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

$U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.33})$$

E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le composant sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.33) sont orthogonales à n'importe quel état propre du

cœur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.34})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater [56-58] a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Par contre les fonctions radiales, sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique avec les valeurs propres El . Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique a faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau. Le problème présenté dans la relation (II.34) repose sur la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère n'est pas assurée. Ou bien, il est indispensable d'imposer cette difficulté dans la méthode, en définissant les coefficients A_{lm} en fonction des coefficients C_G des ondes planes existant dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont donnés par la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{II.35})$$

j_l est la fonction de Bessel donné par : $j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x)$

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.35). Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $U_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [59] et par Andersen [60].

II.6.2 Concept de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des propriétés des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [60], Koelling et Arbman [59,61] basé sur l'idée de Marcus.

II.6.3 Fonctions de base

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.36})$$

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions radiale U_l . On remarque que dans la méthode LAPW, on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode APW.

Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.38})$$

Où $0((E - E_l)^2)$: dénote l'erreur quadratique énergétique.

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

II.7 FENETRES D'ENERGIE MULTIPLES

La technique la plus couramment utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre d'énergie en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [62,63]. Cette technique de traitement est illustrée dans la Figure II.5. Dans cette procédure, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais simultanément sous le même potentiel. La méthode FP-LAPW est fondée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a l'apparition des bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

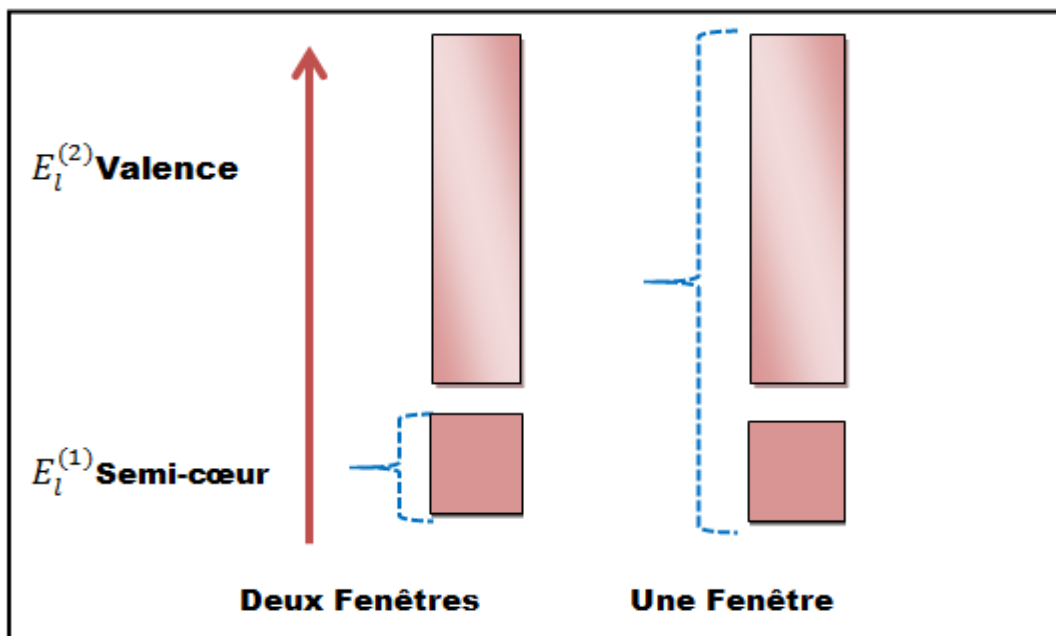


Figure II.5 : Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur.

II.8 AVANTAGES DE LA METHODE LAPW PAR RAPPORT A LA METHODE APW

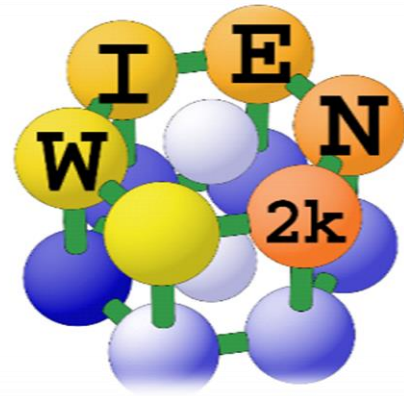
On peut les résumer en quelques points

- En utilisant la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c'est-à-dire suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales.
- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variable au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prioritairement fixe au lieu d'être variable.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

II.9 CODE WIEN2K

L'ensemble des calculs présentés dans ce travail ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé WIEN2K, développé à l'origine en 1990 par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [64]. Il s'agit d'un code de calcul *ab initio* et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [65], des minéraux [66], des surfaces des métaux de transition [67] ou encore des oxydes ferro et non magnétiques [68,69].



Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97). Nous avons utilisé la version Wien2k (année 2014) qui a subi une amélioration notable. Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, la structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents (Fig. II.4). Avant de commencer chaque calcul, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux, le "case.struct" est le fichier d'entrée maître qui contient tous les détails de la

structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace, cette étape est nommée par l'initialisation.

II.9.1 L'initialisation :

Après avoir généré le fichier "case.struct", 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). Et une initialisation doit être effectuée pour exécuter certains programmes auxiliaires qui génèrent :

- **NN** : c'est un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée et qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin.
- **SGROUP** : ce programme nous aide à déterminer le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents et produit un nouveau fichier structural «*case.struct-sgroup*» avec le type de réseau approprié.
- **SYMMETRY** : Ce programme génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier «*case.struct_st*». En outre, il détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques sphériques en fichier «*case.in2_st*».
- **LSTART** : est un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisées par «*dstart*» et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence.
- **KGEN** : il génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). Ce nombre de points K est écrit dans le fichier «*case.klist*»
- **DSTART** : ce programme il produit la densité électronique de départ par superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.9.2 Calcul auto-cohérent:

Dans un second temps, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto cohérent (ou self-consistent, noté SCF). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc...) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé :

- **LAPW0** : calculer le potentiel comme étant la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} à partir de la densité.
- **LAPW1** : trouver les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : calcule les densités de valence pour les vecteurs propres ainsi que l'énergie de Fermi.
- **LCORE** : calcule les états et les densités de cœur.
- **MIXER** : Effectue le mélange les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, la densité d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

II.9.3 Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent du cycle *SCF* est achevé, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : les propriétés structurales, magnétiques, la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge et les propriétés élastiques et thermodynamique...etc.

L'utilisation des différents programmes du Wien2k sont présentés dans l'organigramme suivant (Figure II. 6).

II.10 CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul WIEN2K. Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde.

Aujourd'hui, les méthodes de calcul constituent un formidable outil dans l'étude d'un matériau, soit en justifiant ou en complétant les informations fournies par l'expérience, soit en anticipant sur de nouvelles propriétés jusque-là inexplorées. C'est ce que nous constaterons au cours des deux prochains chapitres. Il reste maintenant d'appliquer ces approches sur une série de matériaux qui seront présentés dans la partie suivante.

Références

- [1] E. Schrödinger, Ann. Physik 79, 361 (1926).
- [2] I. N. Levine. 5th ed. Prentice Hall, New Jersey, (2000).
- [3] A. Szabo and N. S. Ostlund. Dover Publications. New York, (1996).
- [4] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).
- [5] E. Fermi. Rend. Accad. Naz. Lincei. 6, 602 (1927).
- [6] H. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, **136**, 864 (1964)
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [8] David J. Singh and Lars Nordstrom 'Plane-Waves, Pseudo potentials and the LAPW Method (Springer Science, New York, USA 2006).
- [9] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods (Cambridge University Press UK, 2006).
- [10] E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids (Cambridge University Press, New York, USA 2003).
- [11] H. Eschrig, Fundamentals of density functional theory (teubner 1996).
- [12] Attila Szabo and Neil S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory (Mcgraw-Hill, New York, USA 1989).
- [13] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [14] D. R. Hartree. Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci., 24 : 89 426, (1928).

- [15] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [16] N. Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [17] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, (1930).
- [18] W. Heisenberg, *Z. Physik* **43**, 172 (1927).
- [19] Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 136 :864-870, (1994).
- [20] L. J. Sham and W. Kohn. *Phys. Rev.* 145, 561 (1965).
- [21] R.M. Ceperly and B.J. Provincia, Plenum, New York (1985).
- [22] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [23] U. Van Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [24] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [25] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [26] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [27] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1665 (1985).
- [28] Rémi Arras, Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe₃O₄/MgO(001), thèse doctorat, université de Toulouse(2010).
- [29] W. Zhiqiang and R. E. Cohen. *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
- [30] Y. Wang and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 45, p 13298 (1992).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, p 3865 (1996).
- [32] P. M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **1**, 567(1967).
- [33] N. Elyashar and D.D. Koelling, *Phys. Rev. B.* **13**, 5362 (1976).
- [34] V.I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B.* 44 (3), 943-954 (1991).
- [35] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* 52, 5467-5470 (1995).
- [36] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys and A.P. Sutton, *phys. Rev. B*(57), 1505-1509 (1998).
- [37] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs and A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* 56, 4900-4908 (1997).
- [38] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys and A.P. Sutton, *phys. Rev. B*(57), 1505-1509 (1998).
- [39] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs and A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* 56, 4900-4908 (1997).
- [40] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, *J. Phy. Condens. Matter* 19, 196208 (2007).
- [41] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [42] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).

- [43] S. Mamoun. “Étude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO_3) stœchiométrique“. Thèse Doctorat, Université de Lorraine – Energie Mécanique et Matériaux (EMMA), Metz-France. (2013).
- [44] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria and R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* 123, 174101 (2005).
- [45] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber and J. G. Angyan, *J. Chem. Phys.* 124, 154709 (2006).
- [46] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 99, 246403, (2007).
- [47] W. C. Aulbur, M. Städele and A. Görling, *Phys. Rev. B* 62, 7121 (2000). [48] S. V. Faleev, M. V. Schilfgaard and T. Kotani, *phys. Rev. Lett.* 93, 126406 (2004).
- [49] A. D. Becke and M. R. Rouseel, *Phys. Rev. A* 39, 3761 (1989).
- [50] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [51] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, *J. Phys. Condens. Matter* 4, 7451 (1992)
- [52] O. H. Nielsen and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett* 50, 697 (1983).
- [53] O.K. Andersen , *Phys. Rev. B* 12, 3060-3083 (1975).
- [54] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* 112, 685 (1958).
- [55] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, “An Augmented Plan Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität at Wien, Austria). ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [56] W. C. Topp and J. J. Hopfield, *Phys. Rev. B* 7, 1295 (1974).
- [57] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* 112, 685 (1985) .
- [58] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16, 5212 (1977) .
- [59] D. D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [60] O.K. Andersen , *Phys. Rev. B* 12, 3060-3083 (1975).
- [61] D. D. Koelling et G. O. Arbman, "Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper", *J. Phys. F (Metal Phys.)* 5 : 2041, 1975
- [62] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8858.
- [63] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 823 .
- [64] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, “An Augmented Plan Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität at Wien, Austria). ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [65] Schwarz, K., C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Charge distribution and electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$* . *Physical Review B*, 1990. 42(4): p. 2051-2061.

- [66] Winkler, B., P. Blaha, and K. Schwarz, *Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite*. American Mineralogist, 1996. **81**: p. 545-549.
- [67] Kohler, B., et al., *Frustrated H-Induced Instability of Mo(110)*. Physical Review Letters, 1995. **74**(8): p. 1387-1390.
- [68] Wang, X.G., et al., *The Hematite (Fe₂O₃) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry*. Physical Review Letters, 1998. **81**(5): p. 1038-1041.
- [69] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist **81**, 545 (1996).
- [70] Becke A D and Johnson E R, J. Chem. Phys. **124**, 221101(2006) .
- [71] Effect of Coulomb interactions and Hartree-Fock exchange on structural, elastic, optoelectronic and magnetic properties of Co₂MnSi Heusler: A comparative study, Journal of Magnetism and Magnetic Materials: June 2016
- [72] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz: WIEN2k userguide (2012).

***Partie II* : Résultats
et discussions**

Chapitre III

**ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES,
ELECTRONIQUES, ELASTIQUES,
MAGNETIQUES ET THERMODYNAMIQUES
DES PEROVSKITES NaXF_3 ($\text{X} = \text{V}, \text{Co}$).**

III.1 INTRODUCTION

La spintronique est une technique qui exploite la propriété quantique du spin des électrons dans le but de stocker des informations. L'avancement dans le domaine de la spintronique a fourni une forte motivation vers la recherche des prometteurs demi-métaux (HM : Half métallique). Depuis sa découverte au début des années 1980 [1], plusieurs composés demi métallique ont été étudiés à la fois théoriquement et expérimentalement, tels que des oxydes ferromagnétiques les alliages Heusler, les pérovskites et les doubles pérovskites [2-9].

Récemment, les pérovskites de formule cristalline ABF₃ ont reçu une attention considérable dans les études théoriques [10-12] et peuvent être utilisées comme une base pour la détermination de nouveaux matériaux demi-métallique (HM). Les pérovskites de type fluorure ont de grandes applications potentielles telles que; la photoluminescence [13-15], la supraconductivité à haute température [16], la magnéto-résistivité colossale (CMR) [17] et la piézo-électricité [18]. Motivés par leurs diverses applications et pour obtenir un matériau approprié pour la spintronique [11], nous présentons dans ce chapitre une étude détaillée sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermodynamiques des fluoropérovskites de type NaXF₃ ou X est un métal de transition (V/Co). Cette étude théorique, a été effectuée en utilisant l'approximation de gradient généralisée (GGA-PBE) [19] et le potentiel de Becke-Johnson modifié récent (TB-mBJ) de Tran-Blaha [20, 21] qui améliore les calculs des propriétés électroniques [20-26].

III.2 PROCEDURE DE CALCUL

Les calculs de base de notre recherche ont été réalisés en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentée avec potentiel complet (FP-LAPW) qui est implémentée dans le code wien2k [29, 30] et au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [27-28]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA(PBE96) [29] et par l'approximation de Tran et Blaha modifier TB-mBJ [29]. Cette dernière a amélioré efficacement les calculs de la plupart des propriétés et plus particulièrement, les propriétés électroniques (les gaps énergétiques) [20-26].

Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est devisée en deux régions : une région composée de sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon RMT et une région interstitielle située entre les sphères. Les calculs sont

performés par une expansion des fonctions d'onde jusqu'à $l_{max} = 10$ à l'intérieur de muffin-tin, tandis que la densité de charge de Fourier a été étendue jusqu'à $G_{max} = 24$ (au^{-1}) et en série de Fourier dans la région interstitielle. Les ondes planes sont limitées à $R_{MT}.K_{max} = 7$ (où RMT est le plus petit des rayons de la sphère atomique et K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde K). Ces paramètres sont trouvés adéquats pour atteindre la convergence avec une tolérance énergétique de 10^{-4} Ry et l'énergie qui sépare les états de valences des états de cœur, a été choisie égale à -6 eV. Le nombre de points k utilisé pour échantillonner la première zone de Brillouin égale à 1500 qui correspond à une mesh de $(11 \times 11 \times 11)$ suffisante pour converger l'énergie totale.

Nous avons choisi les rayons muffin-tin (R_{MT}) des pérovskites cubiques Na (V / Co) F₃ égale à 1.85, 2.10 et 1.94 u.a (unité atomique) pour le Na, (V/Co) et F respectivement. Ces valeurs sont réduites de 5% dans l'étape d'optimisation des différentes structures étudiées. Nos tests ont révélé qu'une énergie de coupure de 500 eV permet une convergence suffisante des calculs. Cette grandeur définit la séparation des états de valence et de noyau.

III. 3 STRUCTURE CRISTALLINE

Dans nos calculs, nous avons utilisé une structure cubique telle qu'elle a été synthétisée par Shafer dans le cas de NaVF₃ et Geguzina pour NaCoF₃ [31,32], la procédure d'élaboration est bien décrite dans les deux références précédentes. L'étude expérimentale par DRX, effectuée par Shafer et Geguzina, a révélé que NaVF₃ et NaCoF₃ adoptent une structure pérovskite cubique simple avec un paramètre de réseau égal respectivement à 3.94 et 3.90 Å. Comme nous l'avons signalé précédemment, les pérovskites à base de fluorure NaXF₃ (avec X=V et Co) se cristallisent dans une structure cubique simple (group d'espace $Pm\bar{3}m$, numéro 221) décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Dans une structure générale ABX₃, les cations A sont entourés par 12 anions dans une coordination cubo octaédrique tandis que les cations B sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique. Les anions X sont entourés par 2 cations B et 4 cations A. Dans notre cas, l'atome de Na est situé à la position du coin du cube (0, 0, 0), l'atome X au centre du corps $(1/2, 1/2, 1/2)$ et trois atomes F au centre de la face les positions $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$ formant un octaèdre régulier comme le montre la figure III.1.

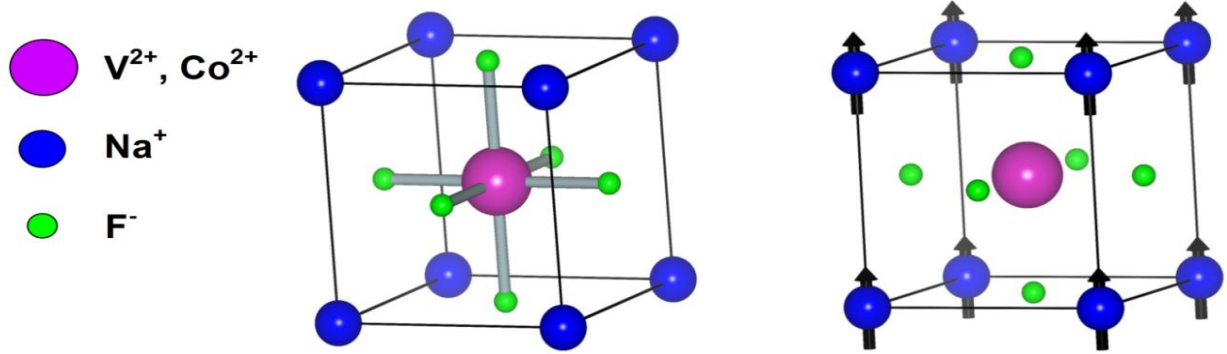


Figure III.1: Représentation de la structure cristalline du NaXF_3 ($X = \text{V}, \text{Co}$) et leur configuration ferromagnétique.

La visualisation cristalline de cette structure cubique a été obtenue en utilisant le programme de visualisation **3D VESTA** (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [33]. La configuration électronique de chaque élément utilisé est la suivante :



Ces différentes configurations vont nous permettre d'expliquer certains phénomènes physiques que nous allons voir par la suite.

Pour vérifier la stabilité de la structure cristalline, le facteur de tolérance est calculé à l'aide de l'expression suivante: $t = \frac{(r_A+r_F)}{\sqrt{2} * ((r_B)+r_F)}$

Où les rayons atomiques sont: $r_{\text{Na}(+1)} = 1.53 \text{ \AA}$, $r_{\text{V}(+2)} = 0.93 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}(+2)} = 0.89 \text{ \AA}$, $r_{\text{F}(-1)} = 0.33 \text{ \AA}$ [37].

Les valeurs du facteur de tolérance t sont regroupées dans le Tableau III.1

Tableau III.1 : Facteurs de tolérance t .

Composé	Facteur de tolérance t
NaVF₃	1.04
NaCoF₃	1.06

Il ressort à partir des valeurs trouvées du facteur de tolérance, que la structure des deux fluoropérovskites est cubique puisque t est compris entre 0.99 et 1.06 .

III.4 TEST DE CONVERGENCE

Avant d'entreprendre les calculs sur les propriétés structurales, des tests de convergence sur le nombre de points k doivent être effectués pour nous aider à minimiser le temps de calcul. La variation du nombre de points k en fonction de l'énergie totale de la structure cubique, contenant 3 atomes est représentée sur la figure III.2. On constate que pour des faibles valeurs des points k , l'énergie du système varie fortement. En revanche, au-delà de 1500 K point, l'énergie totale devient quasi constante. Cela veut dire que le calcul a convergé, et que la valeur $11 \times 11 \times 11$ (1500) des points k représente la valeur optimisée.

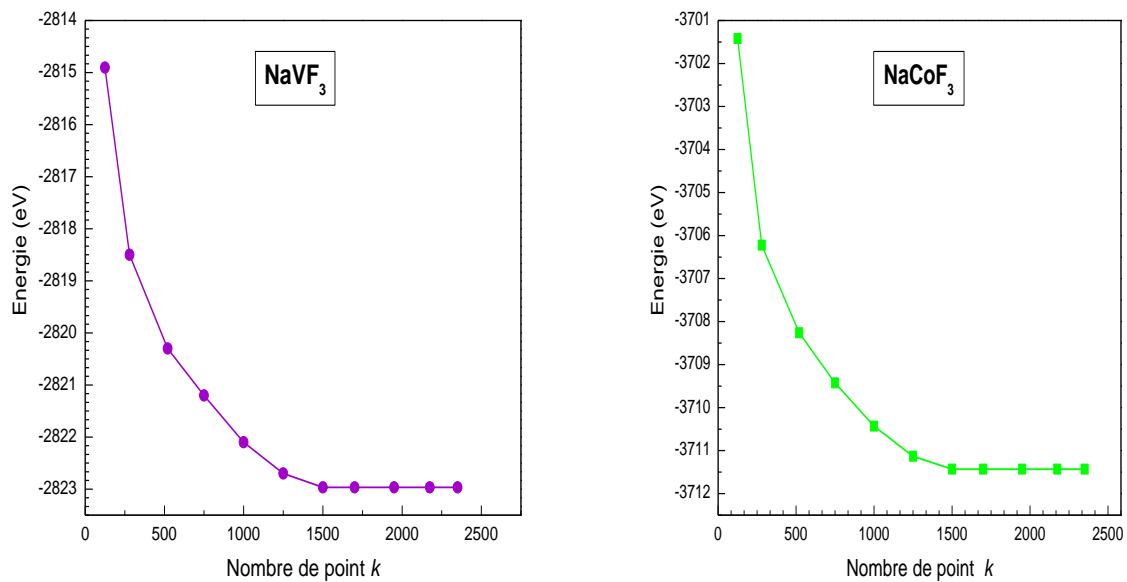


Figure III.2: Test de convergence de l'énergie totale en fonction de nombres de k -points pour NaVF_3 et le NaCoF_3 .

Le même principe pour la valeur du $R_{MT}.K_{max}$, nous avons procédé à une multitude de tests en variant l'énergie total du NaXF_3 ($X = \text{V}$ et Co) en fonction du $R_{MT}.K_{max}$, les résultats obtenus sont indiqués sur la Figure III.3. On voit clairement qu'à partir de $R_{MT}.K_{max} = 7$, l'énergie totale se stabilise. Les paramètres obtenus (k -points=1500 et $R_{MT}.K_{max} = 7$) sont utilisés dans tous nos calculs.

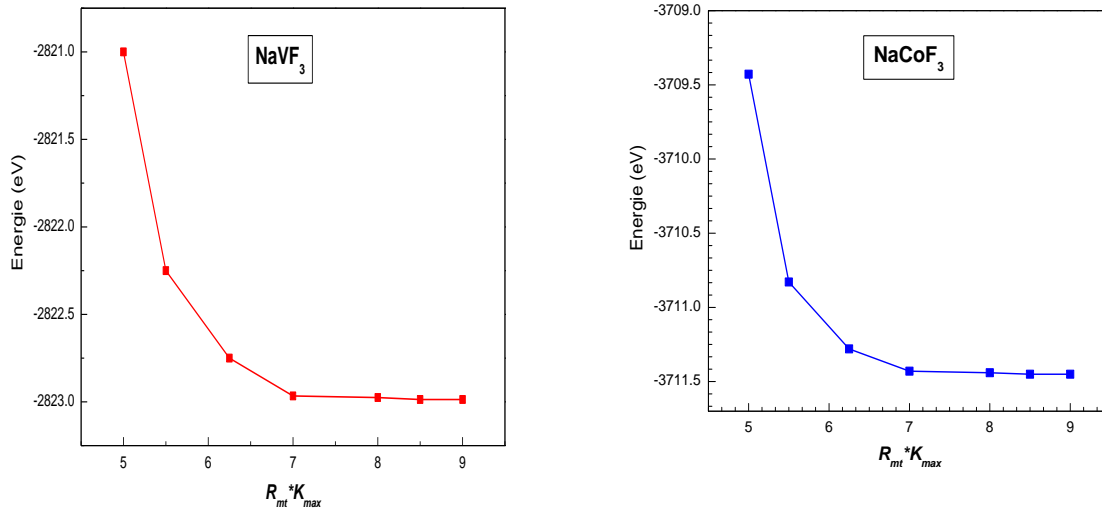


Figure III.3 : Test de convergence de l'énergie totale en fonction de nombre de $R_{MT}.K_{max}$ pour $NaVF_3$ et le $NaCoF_3$.

III.5 PROPRIETES STRUCTURALES

La détermination des propriétés structurales est une première étape fondamentale dans tout calcul, leur détermination nous donne plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier, et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques (électroniques, magnétiques). Les propriétés structurales de l'état fondamental des fluoro-pérovskites ont été déterminées via le fit de l'énergie totale de notre cristal en fonction du paramètre de maille en utilisant l'équation de Birch-Murnaghan suivante [34]:

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ [(V_0/V)^{2/3} - 1]^3 B' + [(V_0/V)^{2/3} - 1]^2 [6 - 4(V_0/V)^{2/3}] \right\} \quad (III .1)$$

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

Le module de compressibilité est déterminé par l'équation :

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

Nous avons ainsi déterminé le paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de compression B à pression nulle et la dérivée du module de compression par rapport à la pression B' , correspondants à l'état fondamental en utilisant l'approximation GGA-PBE.

III.5.1 Etat d'équilibre

Rappelons que nos calculs sont effectués en utilisant la GGA-PBE comme potentiel d'échange et de corrélation. Nous avons étudié la stabilité magnétique dans les deux configurations : ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) pour chaque matériau. Les figures III.4 (a et b), ci-dessous, représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés NaVF₃ et NaCoF₃ respectivement. Nous avons représenté sur la même figure les deux courbes des états de stabilités FM et NM pour déterminer l'énergie la plus basse (l'état fondamental).

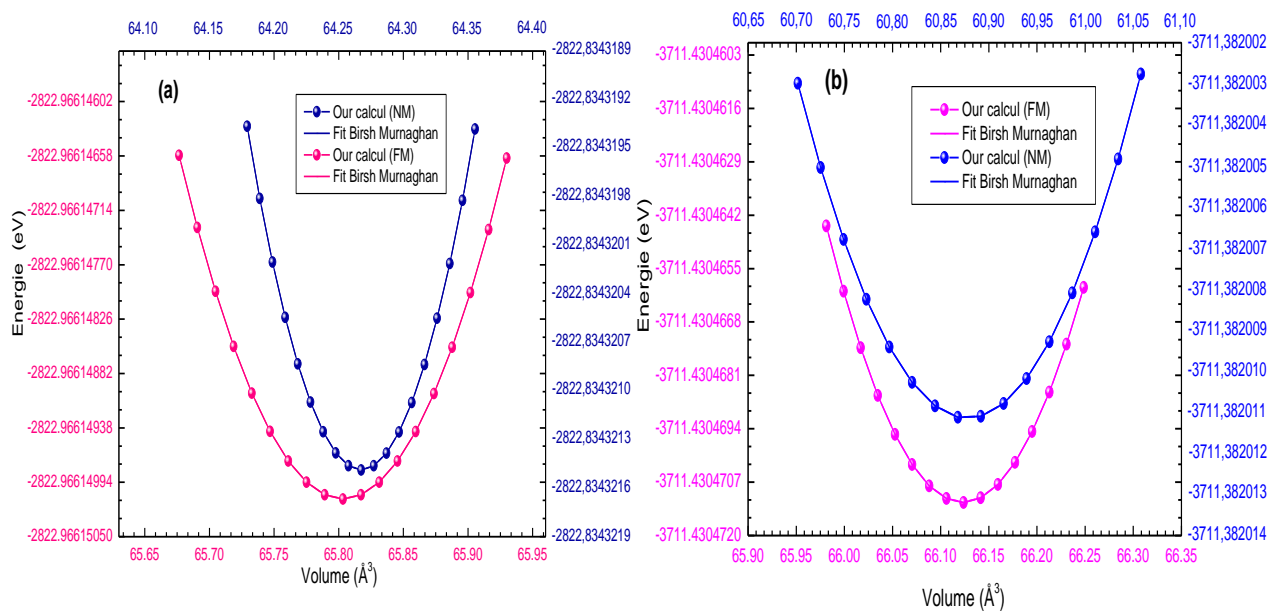


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de (a) NaVF₃ et (b) NaCoF₃.

D'après cette figure, on constate que les deux fluoropérovskites adoptent un état ferromagnétique vu que l'énergie correspondante est la plus basse contrairement à la phase non-magnétique. Par conséquent, dans ce qui suit, nous allons déterminer les différentes propriétés de complexe NaXF₃ dans la phase FM. Dans cette phase (**FM**) les spins des atomes X (Co et V) sont orientés parallèlement dans la même direction. La configuration qui correspond est illustrée sur la figure III.1. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2.

Les deux matériaux présentent une concordance parfaite des paramètres structuraux (a_0 et B) calculés avec ceux trouvés expérimentalement [31-32]. Il apparait clairement que l'approximation GGA surestime le paramètre de maille avec une erreur de l'ordre de 2.5% pour le composé NaVF₃ et 3.5% pour le composé NaCoF₃. Notons aussi que nos valeurs du module de compressibilité sont considérablement proches des données théoriques de Moreira *et al* [35].

Tableau III.2 : Les paramètres structurales a_0 , E_0 , B et B' .

Composés	Approximations	a_0 (Å)	E_0 (eV)	B (Gpa)	B'
NaVF₃					
	GGA(FM)	4.04	-2822.96615	94,61	4.92
	GGA(NM)	4.01	-2822.83432	86.12	4.33
	Autres calculs	3.94 ^a	-	96,38 ^c	-
		4,03 ^b	-	84,90 ^d	-
NaCoF₃					
	GGA(FM)	4.04	-3711.430469	75.12	3.25
	GGA(NM)	3.93	-3711.382009	88.61	4.76
	Autres calculs	3.90 ^e		76,92 ^c	
		3,89 ^f		88,00 ^d	

D'autres résultats disponibles sont rapportés pour la comparaison

^a Ref.[31] (expérimentale).

^{b, f} Ref.[37](théorique).

^c A partir de $B = (1/3)(C_{11} + 2C_{12})$ (théorique).

^d Ref.[36]théorique

^e Ref.[32](expérimentale).

En outre, le paramètre de réseau a_0 de nos matériaux est également calculé par la méthode des rayons ioniques en utilisant la formule empirique suivante [36]:

$$a_0 = \alpha + \beta(r_{Na} + r_F) + \gamma(r_X + r_F) \quad (\text{III.3})$$

Où : $\alpha = 0.06741$, $\beta = 0.4905$ et $\gamma = 1.2921$ [36] sont des constantes, cependant, r_{Na} , r_X et r_F représentant les rayons ioniques de Na (1.39), X = V (0.79), Co (0.65) et F (1.33) dans la coordination appropriée. En utilisant ces paramètres qui se trouve dans le tableau donné par Shannon [37], les constantes de réseau analytique évaluées avec ce modèle simplifié se sont révélées d'être 4.14 Å pour NaVF₃ et 3.96 Å NaCoF₃. On remarque bien que les calculs des paramètres du réseau par la relation empirique sont très proches avec ceux trouvés théoriquement.

III.6 PROPRIETES ELECTRONIQUES

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau prennent une place très importante du fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments qui entrent dans la composition de ce matériau. Par la suite les

différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physiques comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge électronique. Dans notre travail, nous nous sommes essentiellement consacrés à l'étude de deux propriétés électroniques importantes: les structures de bandes d'énergie et les densités d'états pour les deux matériaux.

III.6.1 Structures de bandes d'énergie

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie) qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de différents dispositifs.

Afin de déterminer la structure de bandes électroniques d'un matériau, un calcul de l'énergie au point singulier (calculation of single-point energy) est d'abord effectuée pour déterminer la densité self-consistant de l'état fondamental. Ceci fixe la forme de l'Hamiltonien de Kohn-Sham, qui est résolu pour donner les valeurs propres de Kohn-Sham correspondantes. Les valeurs propres sont calculées à un plus grand nombre de points- k , le long des directions spécifiques dans la zone de Brillouin, que celle utilisée dans le calcul de l'énergie. La représentation des bandes d'énergie dans l'espace réciproque donne les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . le long des directions spécifiques dans la zone de Brillouin.

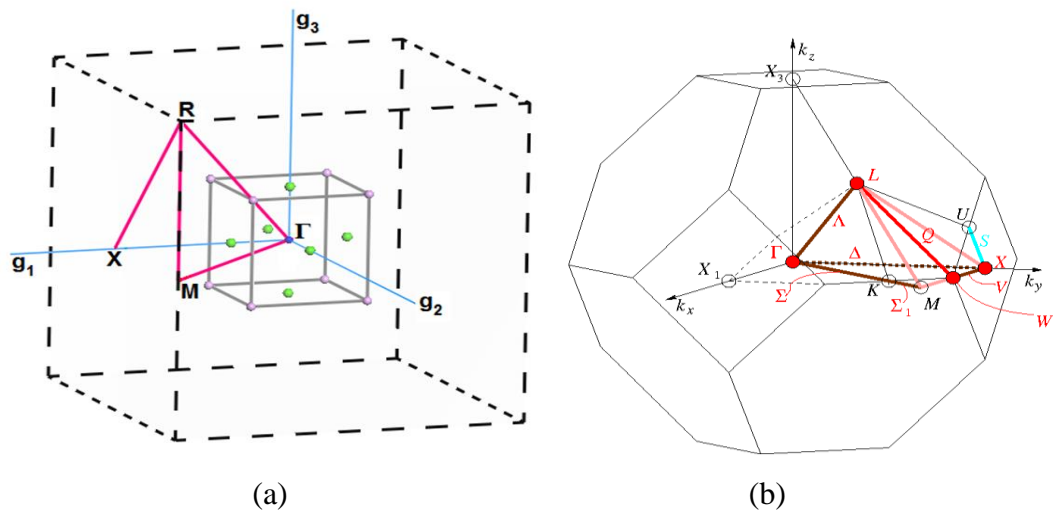
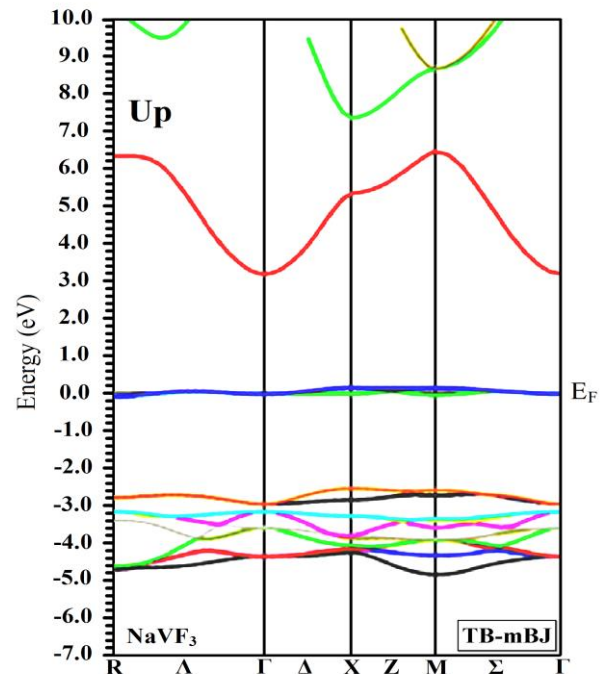
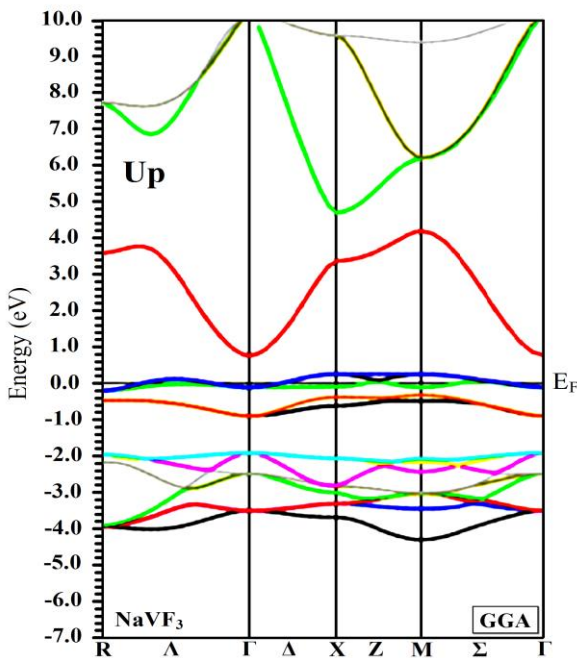


Figure III.5 : Première zone de Brillouin : (a) pour le réseau cubique simple ($Pm\bar{3}m$) et les points- k de haute symétrie. (g_1 , g_2 et g_3 sont les vecteurs du réseau réciproque). (b) avec les types de k -vecteurs du groupe spatial $Fm\bar{3}m$.

La Fig.III.5 (a) montre la zone de Brillouin liée à la structure cubique simple, avec les points-k de haute symétrie, utilisées dans les calculs de structure de bande exécutés dans la présente étude. Cette zone est le volume minimal du réseau réciproque, défini par la maille primitive de *Wigner Seitz* qui représente la première zone de Brillouin caractérisé par des lignes de haute symétrie : Δ , Λ , Σ et des points de haute symétrie : Γ , L, U, X, W, K. (Voir Fig III.5 (b)). Les quatre points k de haute symétrie de la ZB pour le réseau cubique possèdent les coordonnées suivante ; Γ (0 0 0), R (0.5 0.5 0.5), M (0.5 0.5 0) et X (0.5 0 0). Les calculs des structures de bande des deux fluoro-pérovskites ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin associée à la structure cubique simple, calculées à 0 GPa avec les paramètres de maille les plus optimisés en utilisant les deux approximations GGA-PBE et la TB-mBJ. Nos résultats sont illustrés dans les figures (III.6 et III.7), pour les spins majoritaires (**up**) et minoritaires (**dn**).

NaVF₃ Spin majoritaire



NaVF_3 Spin minoritaire

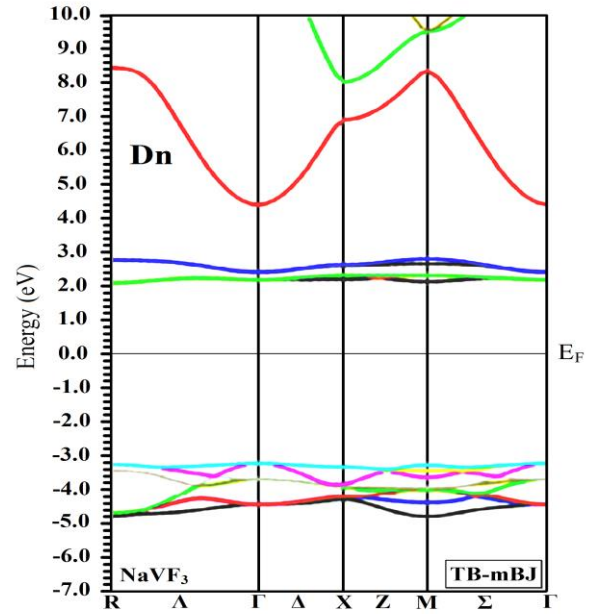
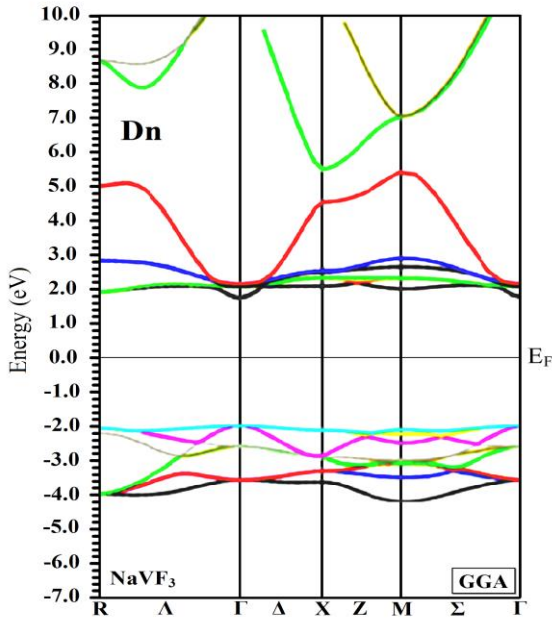
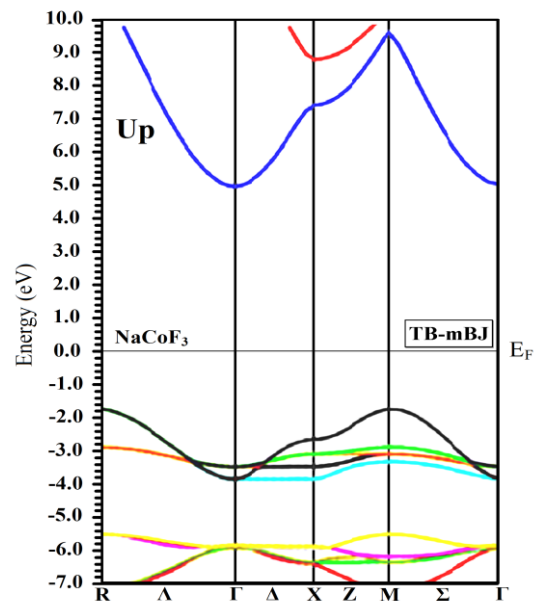
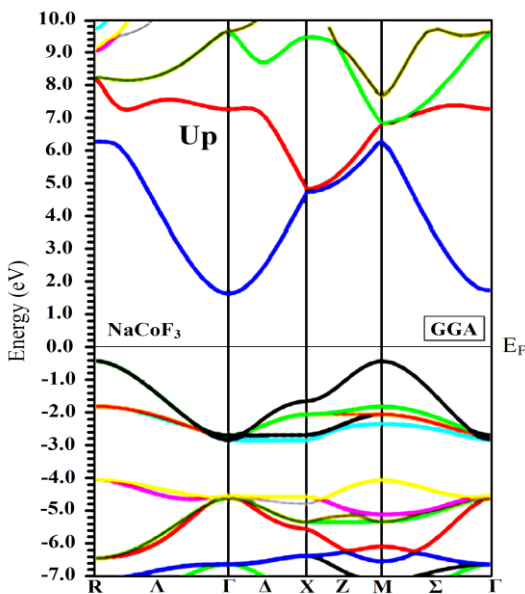


Figure III.6 : Structure de bande du NaVF_3 obtenue par GGA-PBE et TB-mBJ.

NaCoF_3 Spin majoritaire



NaCoF₃ Spin minoritaire

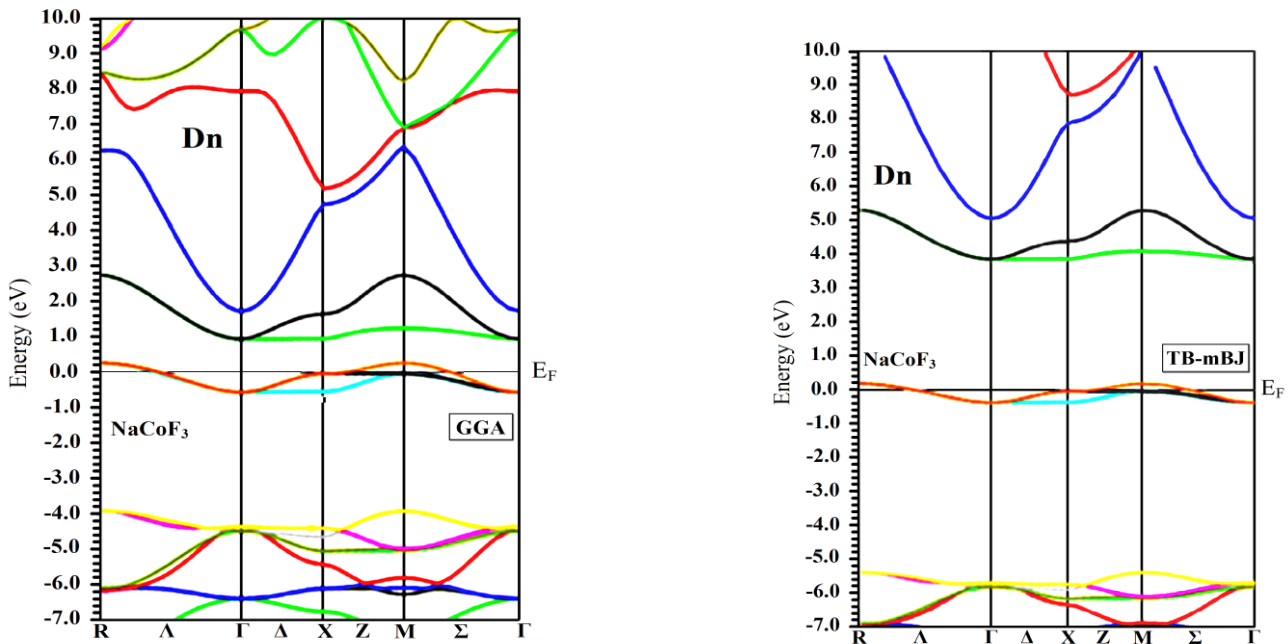


Figure III.7 : Structure de bande de NaCoF₃ obtenue par GGA-PBE et TB-mBJ.

D'après la Figure III.6, nous constatons que NaVF₃ possède un caractère semi-conducteur dans la direction des spins minoritaires où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction coïncident en même point de symétrie Γ , ce qui signifie que le NaVF₃ a un gap direct dans la direction des spins minoritaires. D'autres part, un chevauchement est observé au niveau de Fermi (E_F) pour les spins majoritaires, qui présentent un comportement métallique (c-à-dire que le gap est nul). Pour le NaCoF₃ (Figure III.7), on note la présence d'un gap indirect dans la direction des spins majoritaire. Le maximum de la bande de valence se situe au point M et le minimum de la bande de conduction se situe au point Γ , et un caractère métallique est observé dans les structures de bandes des spins minoritaires.

Pour conclure, les figures de la structure de bande pour les deux matériaux montrent un comportement demi-métallique dans une direction de spins et cela est dû au changement de notre métal de transition. Ce dernier présente des états non remplis autour du niveau de Fermi. Ces états se comportent comme des trous libres légèrement localisés. Les valeurs calculées des écarts des

énergies des bandes interdites (gap) et leur nature sont regroupées dans le tableau III.3. On remarque que les valeurs du gap d'énergies calculées sont différentes pour chaque matériau avec un écart important qui augmente considérablement lors du passage de GGA à TB-mBJ. Cette dernière est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [20], son application a trouvé rapidement une grande efficacité pour donner des résultats pour les gaps énergétiques très proches de l'expérience [11]. Il faut noter que la modification apportée par la TB-mBJ apparait surtout dans les matériaux contenant des métaux de transitions. Ce caractère demi-métallique (HM) rend ces matériaux exploitables dans les applications de la spintronique. Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par Mubarak et al.[12].

Tableau III.3 : Energies des bandes interdites directs et indirects en eV, suivant les points de haute symétrie.

Composés	Les points de haute symétrie	GGA En (eV)	TB-mBJ En (eV)
NaVF₃	R – R	3.75	5.15
	Γ – Γ	3.72	5.10
	X – X	3.74	5.14
	M – M	3.73	5.12
NaCoF₃	R – Γ	1.99	6.75
	M – Γ	1.95	6.72

III.6.2 Densité d'états électroniques

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS), on peut déterminer le caractère prédominant de chaque région. En tenant compte de la polarisation en spin (les spins up et down), les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des fluoro-pérovskites NaXF_3 ($X = \text{V}$ et Co) sont

calculées à leurs états d'équilibre par les deux approximations GGA-PBE et TB-mBJ. Les résultats projetés entrent, -5 et 5 eV sont illustrés sur les Figures (III. 8-9) et (III.). Le niveau de Fermi E_F est pris à une énergie de 0 eV.

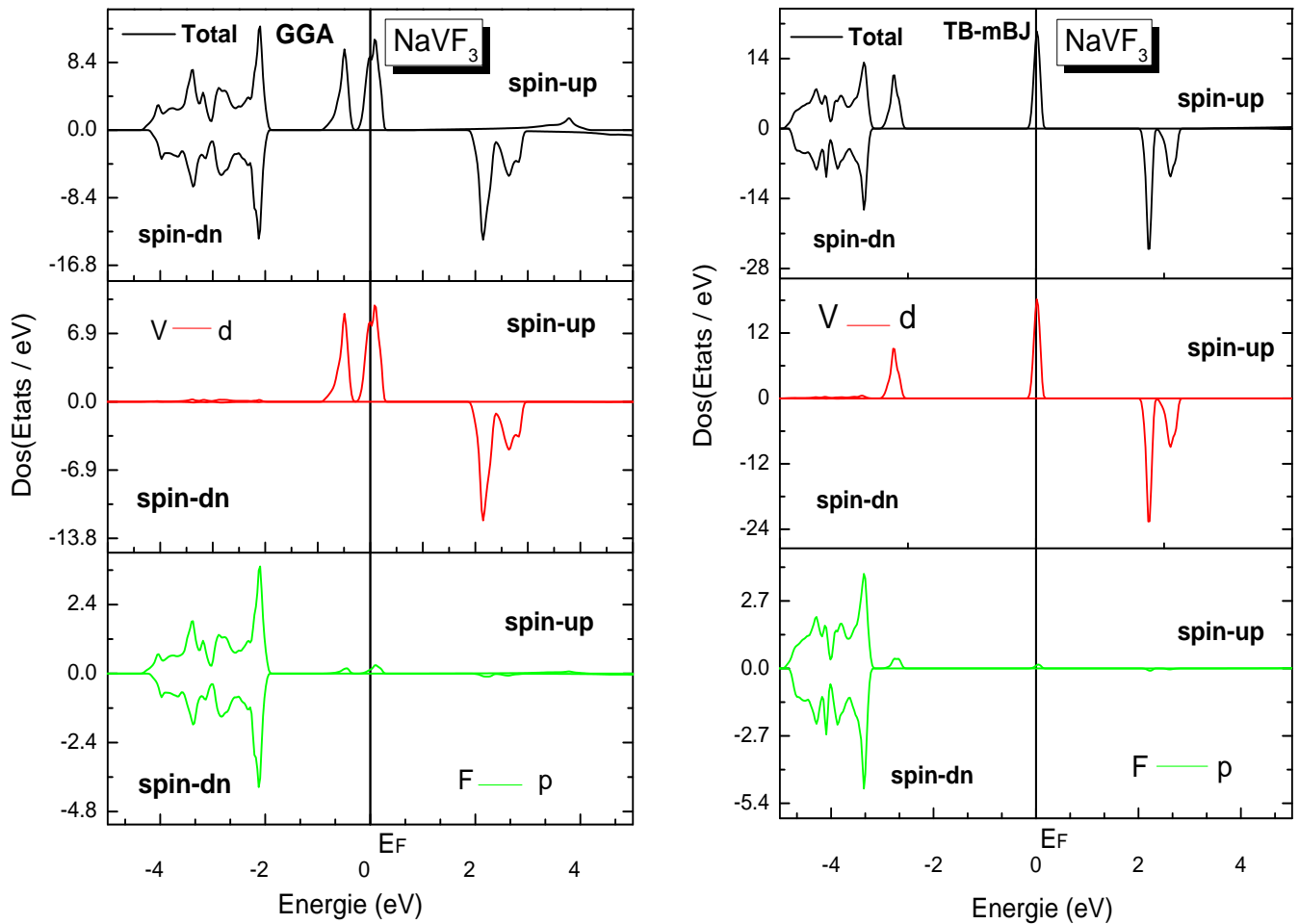


Figure III.8: Densité d'Etats Totale et Partielle des états de NaVF_3 calculée par GGA-PBE et TB-mBJ.

Pour le NaVF_3 , la densité d'état totale montre clairement l'existence de trois régions lors de l'utilisation des deux approximations GGA-PBE et TB-mBJ. Ces régions sont comme suit : dans la GGA (Fig. III.8) ; la première région localisée dans la bande de valence entre [-4.35 eV, -1.90 eV], est dû principalement aux états *p* du Fluore, alors que la seconde région, qui est autour du niveau de fermi et comprise entre [-1.01 eV, 0.35 eV] provient aux états *d* du Vanadium et la

dernière région située dans la bande de conduction entre [1.74 eV, 3.01 eV] est composée principalement par les états *d* de *Vanadium*.

On note que les états partiels du sodium ne sont pas présentés sur nos figures car leurs contributions sont très faibles par rapports à ceux de métal de transition ($X = \text{V}, \text{Co}$) et le fluore.

En utilisant la méthode TB-mBJ (Fig. III.8), la première région localisée a environ [-4.88eV, -3.19 eV] est constituée par les mêmes états présentés dans la GGA-PBE ;tandis que la seconde région comprise entre [-3.02 eV, 0.24 eV] jusqu'au la bande de conduction est contribué principalement par les états *d* du *Vanadium* et la dernière région localisée entre [1.97 eV, 2.81 eV] dans la bande de conduction est dû principalement aux états *d* du *Vanadium*.

Donc, on peut déduire qu'en utilisant l'approximation TB-mBJ, nous observons un déplacement de l'un des pics à la bande de valence pour le spin **up** alors que le pic de spin **dn** de la bande de conduction conserve sa position. Donc, en utilisant les deux approches (GGA et TB-mBJ) pour NaVF_3 , sa densité totale du spin majoritaire croise avec le niveau de Fermi, tandis que le spin minoritaire forme une bande interdite au niveau de Fermi. Ce qui mène à conclure que le caractère demi métallique est bien clair dans ce matériau et les états responsables du gap direct discutés précédemment dans la structure de bande sont les états *p* du *Fluor*, situés dans la bande de valence et les états *d* du *Vanadium* situés dans la bande de conduction, ce gap est beaucoup plus important avec l'utilisation de la TB-mBJ que la GGA.

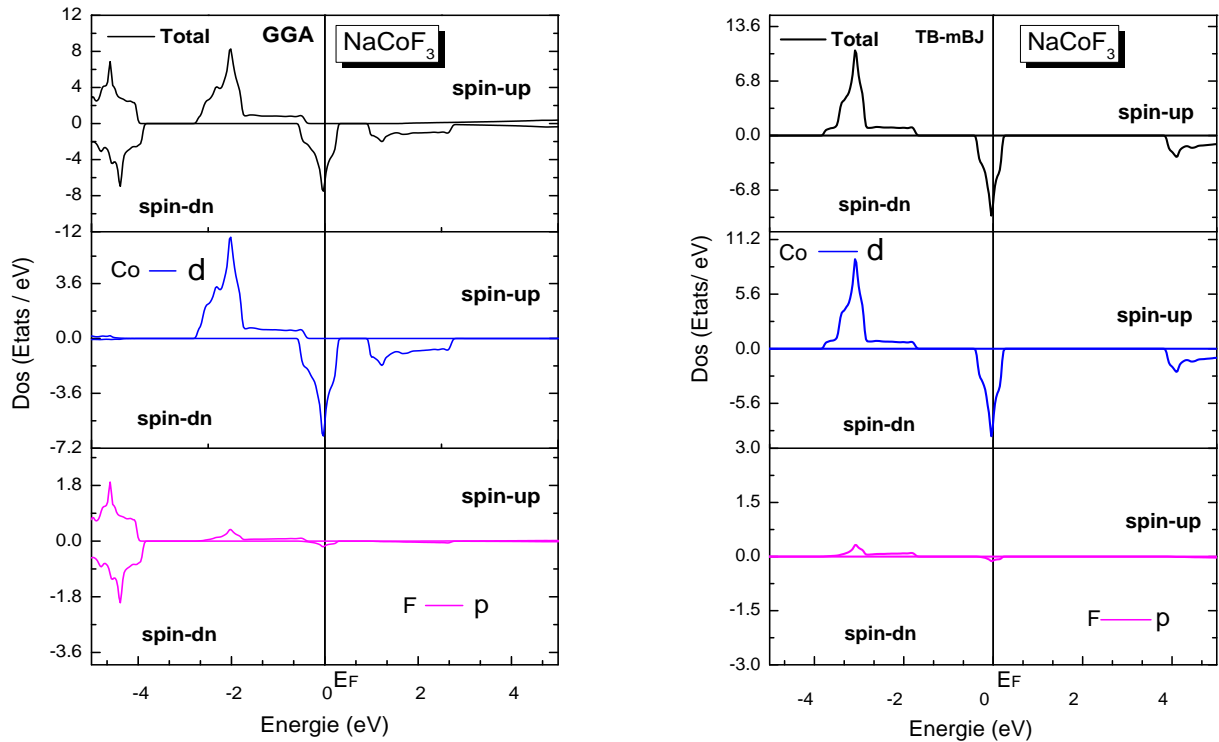


Figure III.9: Densité d'états Totale et Partielle des états de NaCoF_3 calculée par GGA-PBE et TB-mBJ.

Pour le NaCoF_3 , il ressort clairement l'existence de deux régions distinctes en utilisant GGA et TB-mBJ, dans la GGA (Fig. III.9) ; La première région est localisée à environ $[-5 \text{ eV}, -3.86 \text{ eV}]$ dans la bande de valence est dû principalement aux états *p* du Fluore ; La seconde région comprise entre $[-2.77 \text{ eV}, 2.75 \text{ eV}]$ dans la bande de valence et autour du niveau de fermi du spin minoritaire. Cette région est composée principalement par les états *d* du cobalt avec une petite contribution de *p* -*F*. En utilisant la TB-mBJ (Fig. III.9): La première région dans la bande de valence est localisée a environ $[-3.79 \text{ eV}, -1.70 \text{ eV}]$ et constituée par les même états présenté dans la GGA .Tandis que, la seconde région comprise entre $[-0.42 \text{ eV}, 5 \text{ eV}]$ de la bande de valence jusqu'au la bande de conduction est contribué principalement par les états *d* du cobalt.

D'après ces graphes, on peut constater que le NaCoF_3 représente le même caractère que le NaVF_3 (demi-métallique) mais avec un comportement inverse de spin. En effet, pour NaCoF_3 le spin minoritaire présente un caractère métallique et le spin majoritaire présent un comportement semi-conducteur. Alors que, le NaVF_3 le spin minoritaire présente un caractère semi-conducteur et le spin majoritaire à un comportement métallique.

Il est évident, à partir des figures (III.8-9), que les courbes de la densité totale pour le spin haut et le spin bas présentent une antisymétrie, ce qui confirme le caractère ferromagnétique des deux matériaux.

III.7 PROPRIETES MAGNETIQUES

Nous avons calculé les moments magnétiques existant dans chaque pérovskite. Les moments magnétiques totaux, locaux et interstitiels calculés (en Bohr magnéton μ_B), pour NaXF₃ (X = V, Co) sont énumérés dans le tableau III.4, en utilisant les approximations GGA et TB-mBJ. Dans notre calcul, les deux pérovskites se stabilisent dans la phase ferromagnétique (voir les figures III.4 (a et (b))). La valeur entière des moments magnétiques totaux par unité de cellule est de $3\mu_B$ pour les deux composés, ce qui confirme le caractère demi-métallique des matériaux et leur pouvoir d'exploitation dans le domaine de la spintronique.

Tableau III.4 : Moments Magnétiques Partiels, Totaux et Interstitiels de NaXF₃ (X = V, Co).

Composés	NaVF ₃		NaCoF ₃	
	GGA	TB-mBJ	GGA	TB-mBJ
μ^{Na}	0.00013	0.00006	-0.00075	-0.00101
μ^{X}	2.83106	2.88274	2.66592	2.82286
μ^{F}	-0.02776	-0.00791	0.09123	0.06487
$\mu^{\text{interstitial}}$	0.25581	0.14094	0.06118	-0.01621
μ^{Total}	3.00273	3.00000	3.00002	3.00023
μ^{eff}	3.4 ^a			

^aRef.[31](expérimentale).

Les résultats calculés pour les moments magnétiques de NaVF₃ sont en bon accord avec le travail expérimental rapporté par Shafer et al [31]. En outre, la contribution principale aux moments magnétiques totaux provient des atomes de V et de Co, tandis que les contributions des atomes de Na et F sont très faibles. La contribution magnétiques des fluoro- pérovskites à base de vanadium et de cobalt dépendent de leurs état de spin : X²⁺, X³⁺, X⁴⁺ (High Spin, Intermédiate Spin or Low Spin) et de l'existence d'une interaction d'échange indirect qui est expliquée en détail dans les références [38, 39]. Il existe deux interactions d'échange possibles entre V-V via F pour NaVF₃ et entre Co-Co via F pour NaCoF₃: l'une est nommée double échange et l'autre est appelée super échange [40]. Généralement, le double échange est ferromagnétique et le super échange est antiferromagnétique.

Sachant que nos composés sont plus stables en phase ferromagnétique, on peut dire que l'interaction à double échange est responsable du ferromagnétisme observé dans les fluoro perovskites à base de sodium NaXF₃ (X = V, Co). La différence de signes entre le moment magnétique des atomes F et Na dans NaVF₃ et dans NaCoF₃ affirme qu'ils sont anti-parallèles entre eux. Pour NaVF₃, Na est parallèle à V tandis que F est antiparallèle à V. Pour NaCoF₃, Na est antiparallèle à Co alors que F est parallèle à Co.

III.8 PROPRIETES ELASTIQUES

Afin de confirmer la stabilité des matériaux utilisés dans cette thèse, nous avons étudié leurs propriétés élastiques qui ont une signification considérable en science et en technologie. L'étude de ces propriétés présente plusieurs intérêts car elles se rapportent aux diverses propriétés fondamentales de l'état solide telles que : Elles nous fournissent des informations sur la rigidité, l'anisotropie des matériaux, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion.

Le comportement élastique d'un monocristal cubique se caractérise complètement par trois constants élastiques indépendants. Ces constantes nommées C_{11} , C_{12} et C_{44} :

- La constante élastique C_{11} représente la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, c'est-à-dire la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliqué sur les plans (100) suivant les directions [100]
- La constante C_{12} relie la contrainte longitudinale dans une seule direction à la déformation dans une autre direction
- La constante C_{44} reflète la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010].

L'ensemble des résultats déterminés en utilisant la GGA à 0 GPa sont récapitulés dans le tableau III.5. On voit clairement que les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'ils sont plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement).

La stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement proposée par Born et Huang [41]. Dans un système cubique la stabilité mécanique nécessite que les trois constantes indépendantes obéissent aux conditions de Born suivante :

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0; C_{44} > 0$$

Et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < B < C_{11}.$$

Il ressort du tableau III.5 que les valeurs trouvées pour les C_{ij} des deux fluoro-pérovskites obéissent à ces conditions, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure cubique pour le complexe NaXF₃.

Tableau III.5 : Constantes élastiques calculées C_{11} , C_{12} , C_{44} , module d'élasticité (B), module de cisaillement de Voigt (G_V), module de cisaillement de Reuss (G_R), module de cisaillement (G), module de Young (E), coefficient de poisson (ν), anisotropie (A) pour les composés NaXF₃ ($X = V, Co$).

Paramètres	NaVF ₃	NaCoF ₃
c₁₁(GPa)	215.35	115.50
c₁₂ (GPa)	36.90	57.63
c₄₄ (GPa)	9.33	59.02
B (GPa)	96,38	76,92
G_V (GPa)	41,29	46,98
G_R (GPa)	14,54	41,68
G (GPa)	27,92	44,33
E (GPa)	76,39	111,56
ν	0,37	0,26
B/G	3,45	1,73
A	0,10	2,04

A partir des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} pour un système cubique, différentes grandeurs mécaniques peuvent être évalué selon les expressions suivantes [42] :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{(III.4)}$$

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

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

$$G = \frac{G_V+G_R}{2} \quad \text{(III.7)}$$

$$E = \frac{9BG}{(3B+G)} \quad (\text{III.8})$$

$$\nu = \frac{(3B-2G)}{2(3B+G)} \quad (\text{III.9})$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{III.10})$$

Sachant que B est le module de compression, G_V représente le module de cisaillement de Voigt, G_R est le module de cisaillement de Reuss, E désigne le module de Young, ν est le coefficient de Poisson et A est le facteur d'anisotropie.

Selon la formule empirique de Pugh [43], la ductilité et la fragilité des matériaux sont interprétées par le rapport de (B / G). En général, le matériau est fragile si le rapport B / G est inférieur à 1.75, et le matériau est dite dur si le rapport B / G est supérieur à 1.75. D'après le tableau (III. 5), les valeurs de B / G calculées sont égale à 3.45 et 1.73 pour NaVF_3 et NaCoF_3 , respectivement. Cela conduit à classer le matériau NaVF_3 comme étant un matériau dur et NaCoF_3 un matériau fragile. On peut aussi se référer à Frantsevich et al. [44] qui différencie la ductilité et la fragilité d'un matériau en termes de coefficient de Poisson ν où la valeur critique est d'environ 0,33. Si ν est inférieur à 0,33, le matériau est fragile; sinon, le matériau se comporte de manière ductile lorsqu'il est supérieur à 0,33. De plus, la valeur du coefficient de Poisson ν fournit des informations sur les caractéristiques de la nature des liaisons pour les matériaux solides; il a été rapporté par Haines et al. [45] pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (i.e. cristaux ionique), les valeurs limites inférieure et supérieure sont de 0,25 et 0,5, respectivement. D'autre part, le coefficient de Poisson ν pour les matériaux covalents a une faible valeur typiquement à 0,1 et il est supérieur ou égale à 0,25 pour les composés ioniques. Comme les valeurs de ν calculées pour les composés étudiés sont respectivement de 0,37 et 0,26 pour NaVF_3 et NaCoF_3 , alors on peut déduire que les liaisons chimiques pour les deux matériaux sont purement ioniques.

Le facteur d'anisotropie A est calculé selon l'équation (III.10). Pour un cristal isotropique, la valeur de A est égale à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. D'après le tableau (III. 5), nous avons trouvé que le coefficient A est différent à l'unité ce qui nous permet de dire que nos matériaux sont de nature anisotropique. Un autre facteur important pour les propriétés élastiques est le module de Young (E) qui reflète la

mesure de la rigidité. Plus la valeur du module de Young (E) est élevée, plus le matériau sera rigide. La valeur calculée de E égale à 76,39 et 111,55 (GPa) pour NaVF₃ et NaCoF₃ respectivement, cela signifie que nos composés sont très rigides.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que les deux matériaux sont anisotropes et rigides. Le matériau NaVF₃ est ductile alors que NaCoF₃ est fragile. Malheureusement, nous ne disposons d'aucune valeur théorique des C_{ij} pour une éventuelle comparaison.

III.8.1 Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye

Afin de mieux comprendre l'effet des vibrations d'atomes dans un solide, il est aussi intéressant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux en utilisant l'un des paramètres les plus importants qui est la température de Debye θ_D . En tant que règle générale, une valeur élevée de θ_D implique une conductivité thermique et une température de fusion associée élevées et particulièrement un matériau dur. Une des méthodes standard pour déterminer la température de Debye est de la calculer à partir des vitesses d'ondes acoustiques isotropes qui sont reliées à leur tour aux modules d'élasticité isotropes. Elle est donnée par la relation suivante [46] :

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{III.11})$$

Avec :

- h est la constante de Planck,
- K_B est la constante de Boltzmann
- n est le nombre d'atomes par unité de volume
- N_A est la constante d'Avogadro,
- M est la masse moléculaire,
- ρ et v_m sont la masse volumique du matériau et la vitesse d'onde moyenne, respectivement.

La vitesse d'onde moyenne v_m dans un matériau poly cristallin est donnée par [47] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III.12})$$

Où: v_l et v_t sont respectivement les vitesses d'ondes acoustiques longitudinales et transversales. Ces deux vitesses peuvent être obtenues à partir des modules de cisaillement G et de compressibilité B via l'équation de Navier [47] :

$$v_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho}\right)^{1/2}, v_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2} \quad (\text{III.13})$$

Les vitesses d'ondes élastiques v_l , v_t et v_m calculées ainsi que les températures de Debye (θ_D) pour les présents composés à 0 GPa en utilisant l'approximation GGA sont regroupés dans le tableau III.6. Pour l'ensemble des systèmes étudiés, il paraît que les deux matériaux présentent des températures de Debye élevées, ce qui indique qu'ils peuvent présenter des conductivités thermiques importantes. La température de Debye θ_D de NaVF₃ est inférieure à celle de NaCoF₃.

Tableau III.6 : Calcul longitudinal (v_l en m / s), transversal (v_t en m / s), la vitesse moyenne du son (v_m en m / s) et la température de Debye (θ_D en K) du module élastique de NaVF₃ et NaCoF₃.

<i>Matériaux</i>	v_l	v_t	v_m	θ_D
NaVF₃	12030	5499	6398	384,01
NaCoF₃	11802	6737,6	7967,8	308,60

III.9 PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

Dans cette partie nous sommes intéressés à l'étude des propriétés thermodynamiques, pour étendre nos connaissances sur les comportements spécifiques des matériaux étudiés lorsqu'ils sont soumis à un environnement à haute pression et à haute température. Les propriétés thermodynamiques sont déterminées dans la gamme de températures allant de 0 à 1400 K et en variant la pression de 0 à 40 GPa avec un pas de 10 GPa et en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye [48, 49] mis en œuvre dans le code Gibbs.

III.9.1 Modèle quasi-harmonique

Dans un premier temps, un jeu de calculs de l'énergie totale en fonction du volume ($E-V$) a été performé, en utilisant une approximation statique. Ensuite, les résultats trouvés sont ajustés par une équation d'état (EOS) numérique afin de déterminer les propriétés macroscopiques à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K et de dériver les propriétés macroscopiques en fonction de la pression P et la température à partir des relations thermodynamiques standards. Dans le modèle quasi harmonique, la fonction de non-équilibre de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être écrite sous la forme suivante :

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad (III.14)$$

Avec : $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la constante de pression hydrostatique, $\theta(V)$ est la température de Debye et A_{vib} est le terme de vibration, qui peut être écrit selon le modèle de Debye de la densité d'état de phonon [50, 51] :

$$A_{vib}(\theta_D, T) = nkT \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (III.15)$$

Où

n est le nombre d'atomes par unité de volume. $D(\theta_D/T)$ Représente l'intégral de Debye et pour le solide isotrope, θ_D est exprimé par [50] :

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

Où: M est la masse moléculaire par unité de cellule, B_s est le module adiabatique, qui est estimé par la compressibilité statique [52] :

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

$f(\sigma)$ est donné par [53,54] :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{21+\sigma}{31-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{11+\sigma}{31-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (III.18)$$

Le coefficient de poisson est pris comme 0.25 [55].

Donc la fonction de Gibbs peut être réduite au minimum et elle est donnée par :

$$\left[\frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (III.19)$$

Par la réduction de l'équation (III.19), nous pouvons obtenir l'équation thermique de l'équation (EOS) $V(P, T)$. La capacité thermique C_V , l'entropie S et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par les équations suivantes [56]:

$$C_V = 3nk \left[4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (III.20)$$

$$S = nk \left[4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - 3\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) \right] \quad (III.21)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (III.22)$$

Où γ est le paramètre de Grunesen, qui est défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (\text{III.23})$$

III.9.2 Paramètre de maille sous la température

Les effets de la température sur le paramètre du réseau sont représentés sur la figure III.10, pour les deux composées. Cette variation est déterminée dans la gamme de température [0, 1200K] et de pression [0, 40GPa]. On peut remarquer tout d'abord que le volume augmente linéairement en fonction de la température mais le taux d'augmentation est très modéré pour les différentes pressions considérées. Tandis que, la croissance du paramètre de réseau avec la température décroît significativement quand la pression augmente. A $T= 0\text{K}$ et à $P= 0\text{GPa}$, nous avons obtenues les valeurs 3.96 et 4.06 Å, respectivement pour le paramètre de maille de NaVF_3 et NaCoF_3 . On peut déduire que nos résultats concordent bien avec les données expérimentales illustrés dans le tableau III.2.

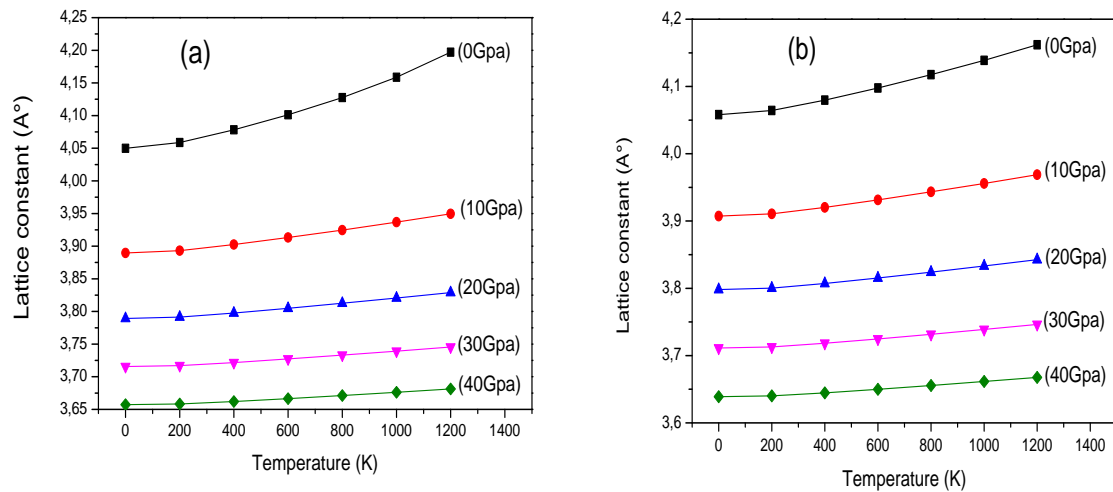


Figure III.10: Variation de paramètre de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour NaVF_3 (a) et NaCoF_3 (b).

III.9.3 Capacité calorifique à volume constant

La capacité calorifique C_v est une grandeur physique mesurable qui exprime la possibilité qu'un corps à absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant la variation de sa température. L'évolution de la capacité thermique à volume constant C_v sous l'effet de la température pour différentes pressions est schématisée sur la

figure III.11. On peut constater pour les deux matériaux que la C_v affiche le même comportement sous pression et température. La chaleur spécifique C_v augmente de façon exponentielle jusqu'à 300 K. Les valeurs sont purement prédictives puisque nous ne disposons aucune donnée expérimentale. À hautes températures, la croissance devient faible jusqu'à une valeur constante (à $T > 600$ K) qui correspond à la limite de Dulong-Petit $C_v(T) \sim 3R$ [57]. Ce comportement est commun à tous les solides à haute température [58]. On peut également observer à partir les mêmes courbes que les effets de température et de pression sur les capacités calorifiques C_v sont opposés. Les valeurs de C_v obtenues à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa sont égales à 65.05 et 102.33 $J.mol^{-1}K^{-1}$ pour $NaVF_3$ et $NaCoF_3$ respectivement.

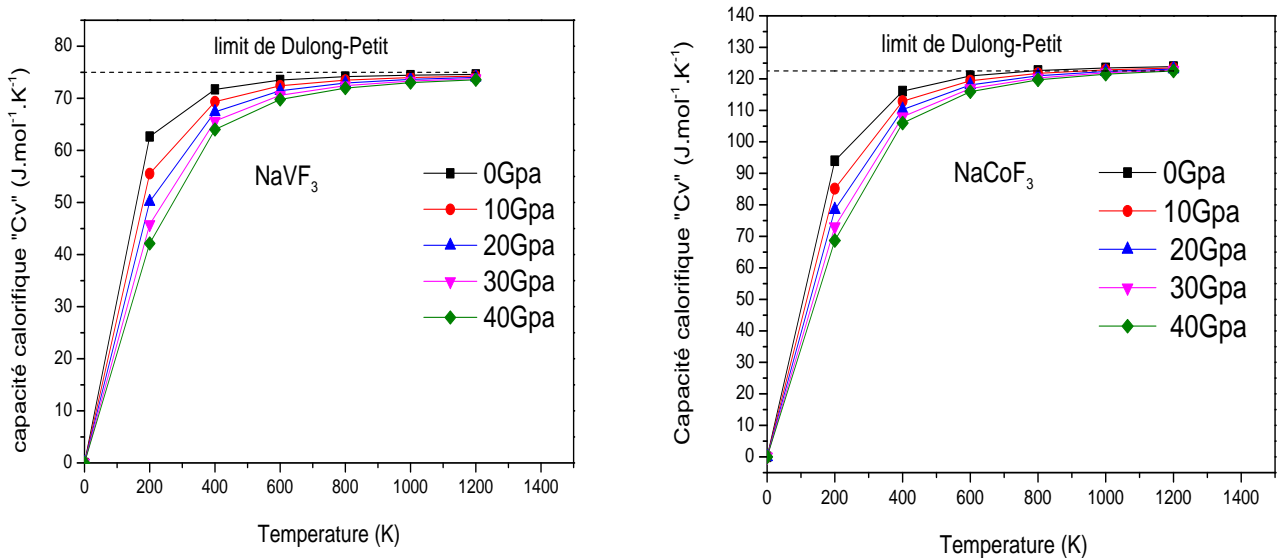


Figure III.11 : Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température pour $NaXF_3$ ($X = V, Co$) à différentes pressions.

III.9.4 Température de Debye

La température de Debye θ_D est également un paramètre thermodynamique très important qui est essentiellement lié à une mesure de la réponse vibratoire d'un matériau. La figure III.12 (a-b) montre que l'évolution de la température de Debye pour $NaVF_3$ et $NaCoF_3$ en fonction de T et P sont très similaires. En effet, pour les deux composés, à une température fixe, la θ_D augmente

rapidement avec l'augmentation de la pression, et pour une pression fixe, la θ_D décroît lentement avec l'augmentation de la température. Les valeurs calculées pour θ_D à pression et température nulle sont égales à 386,35 K (pour NaVF_3) et 493,06 K (pour NaCoF_3). Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues à partir des constantes élastiques (Tableau III.6). A partir des résultats obtenus, nous remarquons que la température de Debye de NaVF_3 est inférieure à celle de NaCoF_3 dans la gamme de température de 0 à 600 K.

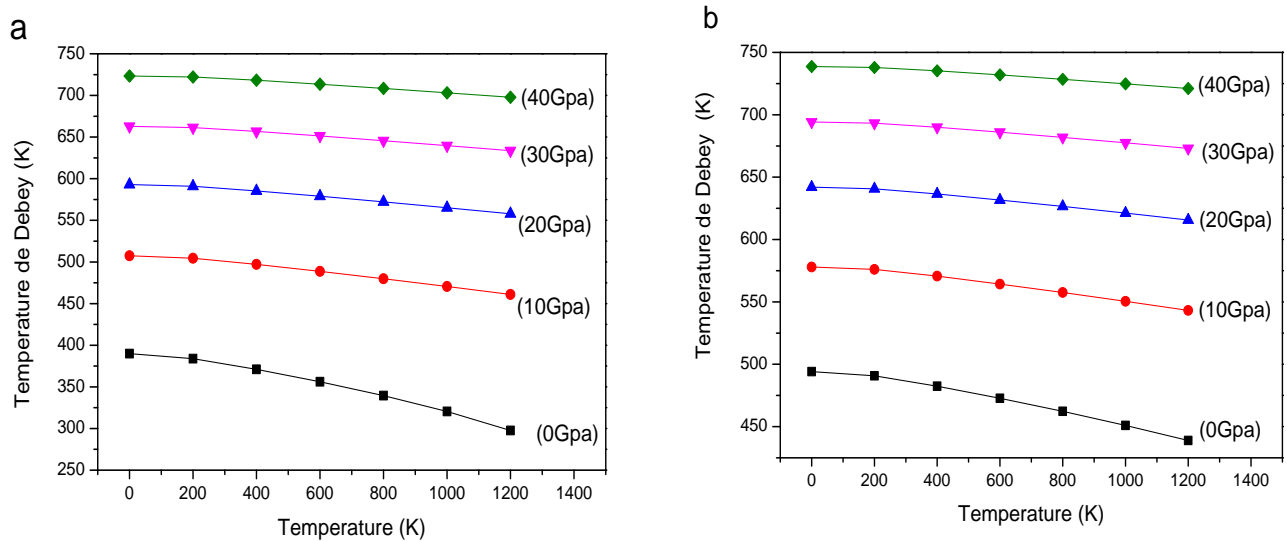


Figure III.12 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température pour NaVF_3 (a) et NaCoF_3 (b) à différentes pressions.

III.9.5 Coefficient de dilatation thermique

La plupart des matériaux se dilatent lorsque leur température s'élève. Lorsqu'un atome gagne de l'énergie thermique, elle commence à vibrer car il a un plus grand rayon atomique. Par conséquent, la distance moyenne entre les atomes et les dimensions globales du matériau augmentent [32]. Cela provoque une dilatation thermique α qui est lié à la force (la dureté) des liaisons atomiques. La liaison atomique forte a comme conséquence une plus petite dilatation thermique et des points de fusion élevée. Les variations du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température et la pression des composés NaVF_3 et NaCoF_3 sont illustrées dans la figure (III.13). On remarque qu'à une pression donnée, α augmente rapidement avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre 400 K et à haute température, α tend

progressivement à augmenter linéairement, ce qui conduit à dire que la dépendance de la température de coefficient de dilatation α est très faible pour une température plus élevée. A pression $P = 0$ GPa et $T = 400$ K, les valeurs de α sont $7.85 \cdot 10^{-5}$, $6.27 \cdot 10^{-5}$ K pour NaVF_3 et NaCoF_3 respectivement. Donc, pour conclure l'effet de la température et de la pression sur le coefficient de dilatation α pour les deux composés sont également opposés.

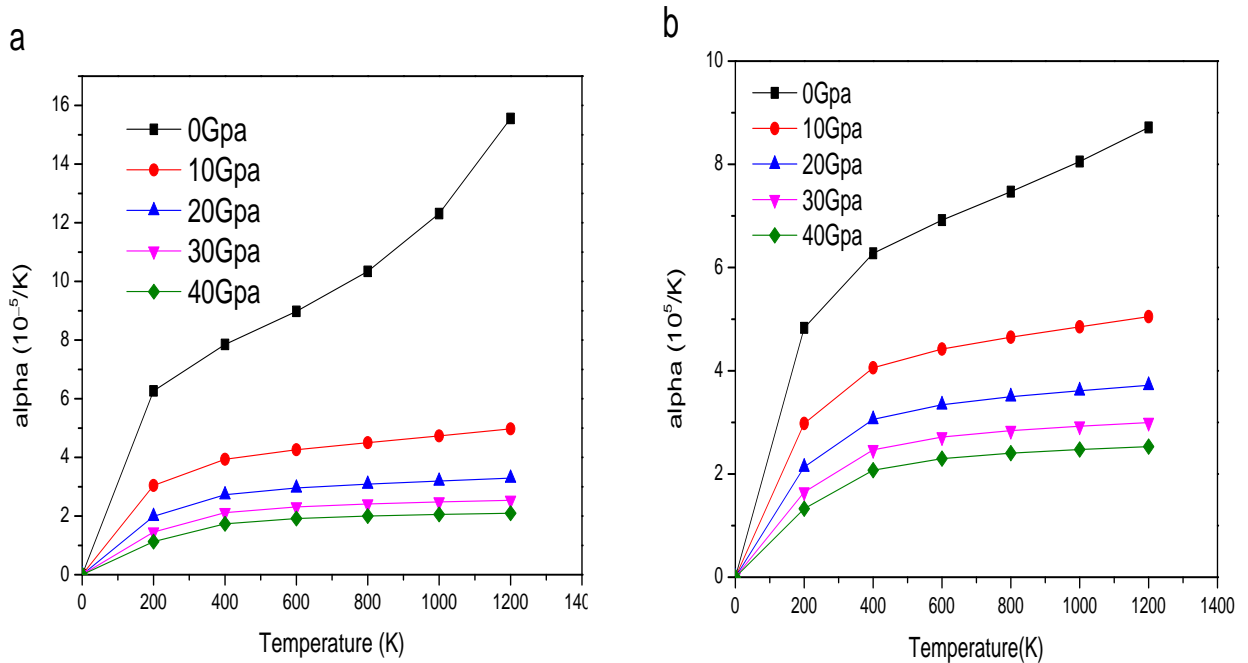


Figure III.13 : La variation de coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température pour le (a) NaVF_3 et (b) NaCoF_3 à différentes pressions.

III.10 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, magnéto-électroniques et thermodynamiques des fluoropérovskite cubique NaXF_3 (où $X = \text{V}, \text{Co}$) en utilisant la méthode d'onde plane augmentée et linéarisée (FP-LAPW) de la densité fonctionnelle de la théorie DFT. Nos principaux résultats et conclusions peuvent être résumés comme suit:

- En premier lieu, notre étude a été portée sur la stabilité magnétique pour les deux matériaux où nous avons pris en considération la phase ferromagnétiques (FM) et non

magnétique (NM) pour chaque composé, on a trouvé que les deux matériaux sont stables dans la phase ferromagnétique. Les résultats obtenus des paramètres de maille sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux.

- Nous avons étudié les propriétés électroniques dans lequel nous avons calculé la structure de bande et la densité d'état. Nos résultats montrent que le NaVF_3 et le NaCoF_3 possèdent un caractère demi-métallique. Ce caractère demi-métallique (HM) rend ces deux matériaux exploitables dans les applications de la spintronique.
- L'étude des propriétés électroniques par les deux approches GGA et TB-mBJ nous ont donné des résultats similaires à l'exception de la valeur du gap énergétique.
- L'étude des propriétés magnétiques a montré que nos composés sont ferromagnétiques et demi-métalliques avec une valeur entière de moment magnétique total égale à $3\mu\text{B}$ qui est due principalement au Métal de Transition X (V et Co).
- L'étude des propriétés élastiques nous a confirmé la stabilité mécanique des deux composés (matériaux anisotropes et rigides).
- En utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique, nous avons étudié les propriétés thermiques à différentes pressions et températures.
- Le changement de métal de transition affecte directement sur les propriétés de nos matériaux : un changement de gap (direct et indirect), un changement de la dureté (ductile / fragile), un comportement métallique en spin up (pour NaVF_3), et un caractère semiconducteur en spin up (pour NaCoF_3).

Références

- [1] De Groot, R.A., Mueller, F.M., Van Engen, P.G., Buschow, K.H.J.: Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983)
- [2] Dai, X., Liu, G., Fecher, G.H., Felser, C., Li, Y., Liu, H.: J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009)
- [3] Liu, G.D., Dai, X.F., Liu, H.Y., Chen, J.L., Li, Y.X., Xiao, G., Wu: Phys. Rev. B 77, 014424 (2008)
- [4] Abbad, A., Benstaali, W., Bentounes, H.A., Bentata, S., Benmalem, Y.: Solid State Commun. 228, 36 (2016)
- [5] Benkabou, M., Rached, H., Abdellaoui, A., Rached, D., Khenata, R., Elahmar, M.H., Bin-Omran, J.: Alloys Compd. 647, 276 (2015)
- [6] Wei, X.P., Deng, J.B., Chu, S.B., Mao, G.Y., Hu, L.B., Yang, M.K., Hu, X.R.: Comput. Mater. Sci. 50, 1175 (2011)

- [7] Xie, H.H., Gao, Q., Li, L., Lei, G., Mao, G.Y., Hu, X.R., Deng, J.B.: *Comput. Mater. Sci.* 103, 52 (2015)
- [8] Bouadjemi, B., Bentata, S., Abbad, A., Benstaali, W., Bouhafis, B.: *Solid State Commun.* 168, 6 (2013)
- [9] Souidi, A., Bentata, S., Benstaali, W., Bouadjemi, B., Abbad, A., Lantri, T.: *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 43, 196 (2016)
- [10] Rai, D. P., Shankar, A., Ghimire, M. P., Khenata, R., Omran, S. B., Syrotyuk, S. V. and Thapa, R. K. Investigation of the structural, electronic and optical properties of the cubic RbMF₃ perovskites (M= Be, Mg, Ca, Sr and Ba) using modified Becke-Johnson exchange potential. *Materials Chemistry and Physics*, 192, 282-290(2017).
- [11] Rai, D. P., Shankar, A., Ghimire, M. P., Khenata, R. and Thapa, R. K. A first principles study of Nd doped cubic LaAlO₃ perovskite: mBJ+ U study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 417, 313-320 (2016).
- [12] Mubarak, A. A. and Al-Omari, S. First-principles calculations of two cubic fluoropervskite compounds: RbFeF₃ and RbNiF₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 382, 211-218(2015).
- [13] Yakobson, G.G., Akhmetova, N.E.: *Synthesis* 1983, 169 (1983)
- [14] Sahnoun, M., Zbiri, M., Daul, C., Khenata, R., Baltache, H., Driz, M.: *Chem. Phys.* 91, 185 (2005)
- [15] Guo, Y., Kee Moon, B., Heum Park, S., Hyun Jeong, J., Hwan Kim, J., Jang, K., Yu, R.: *J. Lumin.* 167, 381 (2015)
- [16] Ihringer, J., Maichle, J., Prandl, W., Hewat, A., Wroblewski, Th.: *Z. Phys. B Condens. Matter.* 82, 171 (1991)
- [17] Oleaga, A., Salazar, A., Skrzypek, D.: *J. Alloys Compd.* 629, 178 (2015)
- [18] Zylberberg, J., Belik, A.A., Takayama-Muromachiand, E., Ye, Z.: *Chem. Mater.* 19, 6385 (2007)*ter. Sci.* 31 (2001) 1 .
- [19] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [20] Tran, F., Blaha, P.: *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009)
- [21] Koller D., Tran, F., Blaha, P.: *Phys. Rev. B* 83, 195134 (2011)
- [22] Singh, D.J.: *Phys. Rev. B* 82, 155145 (2010)
- [23] Singh, D.J.: *Phys. Rev. B* 82, 205102 (2010)
- [24] Gong, S., Liu, B.G.: *Phys. Lett. A* 375, 1477 (2011)
- [25] Guo, S.D., Liu, B.G.: *Chin. Phys. B* 21, 017101 (2012)

- [26] Gong, S., Liu, B.G.: Chin. Phys. B 21, 057104 (2012)
- [27] Sjusted, E., Nordstrom, L., Singh, J: Solid State Commun. 114, 15 (2000)
- [28]Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. B 136, B864 (1964)
- [29]Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J., Fiolhais, C.: Phys. Rev. B 46, 6671 (1992)
- [30] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2K, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna University of Technology, Austria (2001)
- [31] Shafer, M.W.: Mater. Res. Bull. 4, 905 (1969)
- [32] Geguzina, G.A., Sakhnenko, V.P.: Crystall. Rep. 49, 15 (2004)
- [33] K. Momma and F. Izumi, « VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data », J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011).
- [34] F. Birch , Phys Rev. 71 (1947) 809.
- [35] Moreira, R.L., Dias, A.: J. Phys. Chem. Solids 68, 1617 (2007)
- [36] Ubic, R.: J. Am. Ceram. Soc. 90, 3326 (2007)
- [37] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr. 32, 751 (1976).
- [38] Mubarak, A.A., Al-Omari, S.: J. Magn. Magn. Mater. 382, 211 (2015)
- [38] Zener, C.: Phys. Rev. 82, 403 (1951)
- [49]Anderson, P.W., Hasegaw, H.: Phys. Rev. 100, 675 (1955)
- [40]Blundell, S.: Magnetism in Condensed Matter. Oxford University Press, New York (2001)
- [41] Wallace, D.C.: In: Thermodynamics of Crystals, Courier Corporation New York (1972)
- [42] Hill, R.: Proc. Phys. Soc. Lond. A 65, 349 (1952)
- [43] Pugh, S.F.: Philos. Mag. 45, 823 (1954)
- [44] Frantsevich, I.N., Voronov, F.F., Bokuta, S.A., Frantsevich, I.N.: Naukova Dumka, Kiev 60 (1983)
- [45] Haines, J., Leger, J.M., Bocquillon, G.: Annu. Rev. Mater. Sci. 31, 1 (2001)
- [46] Rukmangad, A., Aynyas, M., Sanyal, S.P.: Indian J. Phys. 84, 1183 (2010)
- [47] Anderson, O.L.: Phys. Chem. Solids 24, 909 (1963)
- [48] Blanco, M.A., Francisco, E., Luaña, V.: GIBBS: Comput. Phys. Commun. 158, 57 (2004)
- [49] Otero-de-la-Roza, A., Abbasi-Pérez, D., Luaña V.: Comput. Phys. Commun. 182, 2232 (2011).

- [50] Blanco, M. A., Pendás, A. M., Francisco, E., Recio, J. M. and Franco, R. Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 368, 245-255(1996).
- [51] Flórez, M., Recio, J. M., Francisco, E., Blanco, M. A. and Pendás, A. M. First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides. Physical Review B, 66(14), 144112 (2002).
- [52] Francisco, E., Recio, J. M., Blanco, M. A., Pendás, A. M. and Costales, A. Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of MgF₂. The Journal of Physical Chemistry A, 102(9), 1595-1601 (1998).
- [53] Francisco, E., Blanco, M. A. and Sanjurjo, G. Atomistic simulation of Sr F₂ polymorphs. Physical Review B, 63(9), 094107 (2001).
- [54] Poirier, J. P. Introduction to the Physics of the Earth's Interior. Cambridge University Press, (2000).
- [55] Hill, R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. Proceedings of the Physical Society. Section A, 65(5), 349 (1952).
- [56] Petit, A.T., Dulong, P.L.: Ann. Chim. Phys. 10, 395 (1819)
- [57] Chang, J., Chen, X.R., Zhang, W., Zhu, J. Chin. Phys, B 17, 1377 (2008).
- [58] P.D. Dernier, J.P. Remeika, Mater. Res. Bull. 10 (1975) 187.

Chapitre IV

**ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES,
OPTOELECTRONIQUES, ELASTIQUES, ET
THERMODYNAMIQUES D'OXYDE
PEROVSKITES PbHfO_3 .**

IV.1 INTRODUCTION

Depuis une cinquantaine d'années, une activité de recherche importante a été dédiée aux oxydes-pérovskites avec la composition général ABO_3 présentant une variété d'applications technologiques intéressantes, tel que la ferroélectricité [1,2], la piézoélectricité [7], la semi-conductivité [3, 4], l'activité catalytique, la supraconductivité [5], les caractéristiques de conduction ionique [6] et la thermoélectricité [8]. En raison de ces diverses propriétés motivantes, les oxydes pérovskites ont été intensivement explorés théoriquement et expérimentalement. Parmi ces matériaux, l'un des plus intéressants est l'oxyde pérovskite anti ferroélectriques tels que le $PbHfO_3$. Depuis sa découverte en 1953 [9], seulement quelques études ont été menées sur la synthèse de $PbHfO_3$, en dépit de sa structure similaire à la zirconite de plomb $PbZrO_3$ à température ambiante [10-12]. Pour $PbHfO_3$, les études structurales sont très limitées, incluant seulement des études de symétrie simples [13], l'analyse par diffraction des rayons X poly cristallins [14] et des transitions de phase induites à haute température [9,15]. À notre connaissance, il n'y a pas d'études systématiques sur les propriétés optoélectroniques, thermodynamique et élastiques de $PbHfO_3$. Par conséquent, le but de ce chapitre est de déterminer les différentes propriétés des états fondamentaux de notre composé : structurales, optoélectroniques, élastiques, et thermodynamiques par des calculs de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), en utilisant les deux approches GGA-PBE et TB-mBJ.

IV.2 DETAILS DE CALCUL

Après cette introduction détaillée qui a été pour but de mettre en évidence l'intérêt porté aux matériaux semiconducteurs pour des applications en optoélectronique par des calculs de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) [16]. La fonction d'échange-corrélation a été calculée par l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans le schéma de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [19]. Puisque la GGA-PBE sous-estime généralement la bande interdite des matériaux, nous avons utilisé le potentiel de Becke-Johnson modifié de Tran-Blaha (TB-mBJ) [20-24] qui a montré une amélioration efficace de calcul de la plupart des propriétés, et plus particulièrement, les propriétés électroniques et optiques [25].

Dans toutes les configurations étudiées : non magnétique (*NM*), anti-ferromagnétique (*AFM*) et ferromagnétique (*FM*), le paramètre $R_{mt} \times K_{max}$ est égal à 8 et l'expansion des fonctions d'onde a été établie à $l_{max} = 10$ à l'intérieur de muffin-tin. Nous avons choisi les rayons

muffin-tin égale à 2.50, 1.98 et 1.71 a.u. pour Pb, Hf et O, respectivement. Nos tests ont révélé qu'une énergie de coupure de 500 eV permettait une convergence suffisante des calculs. Cette grandeur définit la séparation des états de valence et de noyau. Afin d'échantillonner correctement la première zone de Brillouin, nous avons utilisé un maillage de $11 \times 11 \times 11$ points k. Les calculs de cycles auto-cohérents se convergent lorsque l'énergie totale est stable à moins de 0,1 mRy (10^{-4} Ry).

IV. 3 STRUCTURE CRISTALLINE

Le matériau pérovskite PbHfO₃ possède la même structure cristalline que les deux fluoro pérovskites (figure III.1) où les atomes Pb, Hf et O sont positionnés comme suit : Pb (0, 0, 0), Hf ($1/2, 1/2, 1/2$) et les trois atomes d'oxygène ($1/2, 1/2, 0$) ; ($1/2, 0, 1/2$) ; ($0, 1/2, 1/2$).

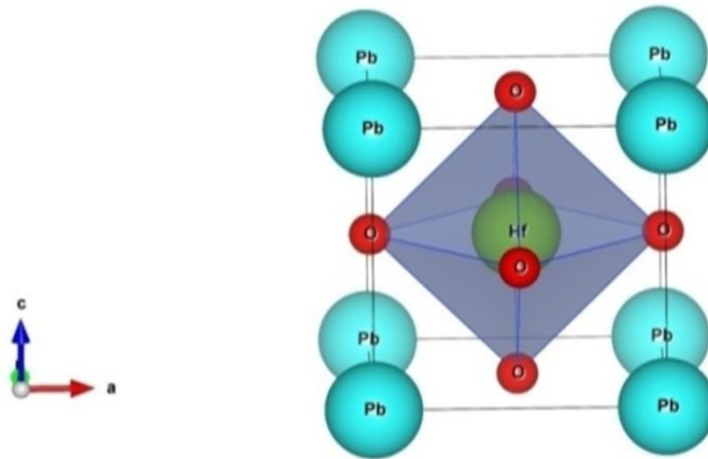


Figure IV.1 : Structure cristalline de PbHfO₃[52].

Le PbHfO₃ se cristallise dans différentes formes cristallographiques. D'après Dernier et al [60], ce matériau subit des transitions de phase en déformant le réseau cubique le long de deux de ses vecteurs orthogonaux par effet de la température et ils ont montré expérimentalement que le PbHfO₃ se cristallise en phase cubiques à haute température [37]. Tandis qu'on appliquant une certaine pression, le PbHfO₃ devient stable dans la phase cubique (figure IV.2). Comme nous avons déjà montré dans le chapitre III. Le calcul du facteur de tolérance exprimé par la relation suivante : $t = \frac{(r_{Pb} + r_O)}{\sqrt{2} * ((r_{Hf}) + r_O)}$, permettant d'estimer la propension d'une pérovskite à subir une distorsion (cubique- hexagonal- orthorhombique). Les

rayons ioniques regroupés dans le tableau de Shannon [28] r_{Pb} , r_{Hf} et r_O sont égal à ; $r_{Pb(2+)} = 1.63 \text{ \AA}$, $r_{Hf(4+)} = 0.85 \text{ \AA}$ et $r_{O(2-)} = 1.26 \text{ \AA}$. D'après les résultats obtenus, la valeur du facteur de tolérance pour le PbHfO₃ est égale à 0.95 ce qui confirme sa stabilité dans la phase orthorhombique (t est entre $0.75 \leq t \leq 0.96$) mais il est possible sous certaines conditions de température et de pression d'avoir des transitions d'une phase à une autre.

IV.4 ETUDE DE LA STABILITE DE PbHfO₃ DANS LA PHASE CUBIQUE

Il a été montré expérimentalement que le PbHfO₃ subit un changement de phase sous l'effet de la température et de la pression [9]. Ils ont trouvé que ce composé est cubique à 520 K avec un paramètre de maille $a = 4.1354 \text{ \AA}$. À $T = 298 \text{ K}$, qui est la température ambiante, PbHfO₃ est orthorhombique avec des dimensions unitaires ($a = 5.857$, $b = 11.689$ et $c = 4.097 \text{ \AA}$), et à $T = 450 \text{ K}$, il est stable dans la phase rhomboédrique avec des dimensions de cellule hexagonales ($a = 5.854$ et $c = 7.145 \text{ \AA}$). Le code de calcul Wien2K utilisé dans le présent travail donne des résultats à température et pression ambiantes. De ce fait, nous avons optimisé l'énergie totale de PbHfO₃ en fonction du volume dans les deux structures cubiques et orthorhombiques. On remarque qu'à basses températures et à une pression supérieure à 23 GPa, le PbHfO₃ adopte une structure orthorhombique avec le groupement spatial Pnma (voir Fig.IV.2), alors que pour de basses pressions ($P < 23 \text{ GPa}$), le matériau est plus stable en phase cubique.

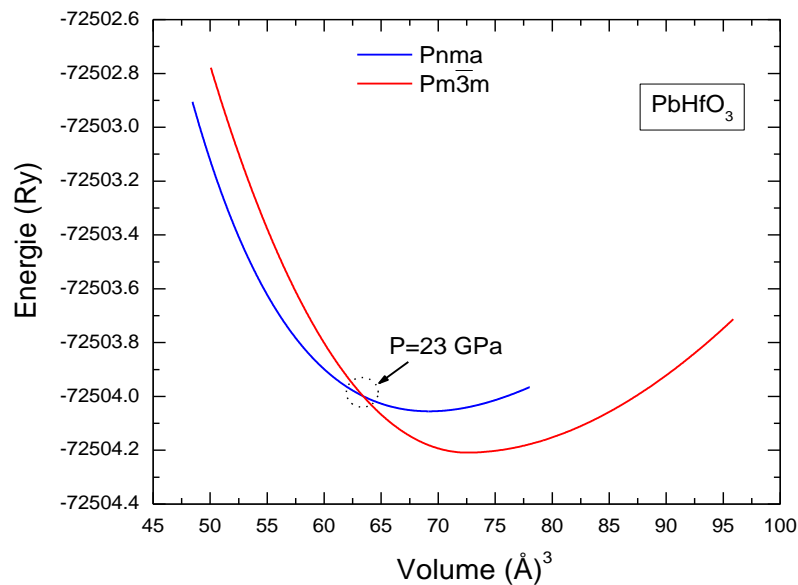


Figure IV.2 : Variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux phases cubique et orthorhombique.

IV.5 PROPRIETES STRUCTURALES

Comme nous avons expliqué au paravent, l'étude des propriétés structurales présente un intérêt majeur, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux à étudier. Le matériau $PbHfO_3$ a été étudié en évaluant l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Birch-Murnaghan (EOS) [26] pour chaque phase de stabilité magnétique : Ferromagnétique, Non magnétique et Antiferromagnétique. Les courbes représentant la variation de l'énergie en fonction du volume dans la phase cubique obtenue par l'approximation GGA-PBE sont représentées sur la figure (IV.3). Les paramètres structuraux calculés tel que : le paramètre de maille a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 au voisinage de l'équilibre sont regroupés dans le tableau IV.1.

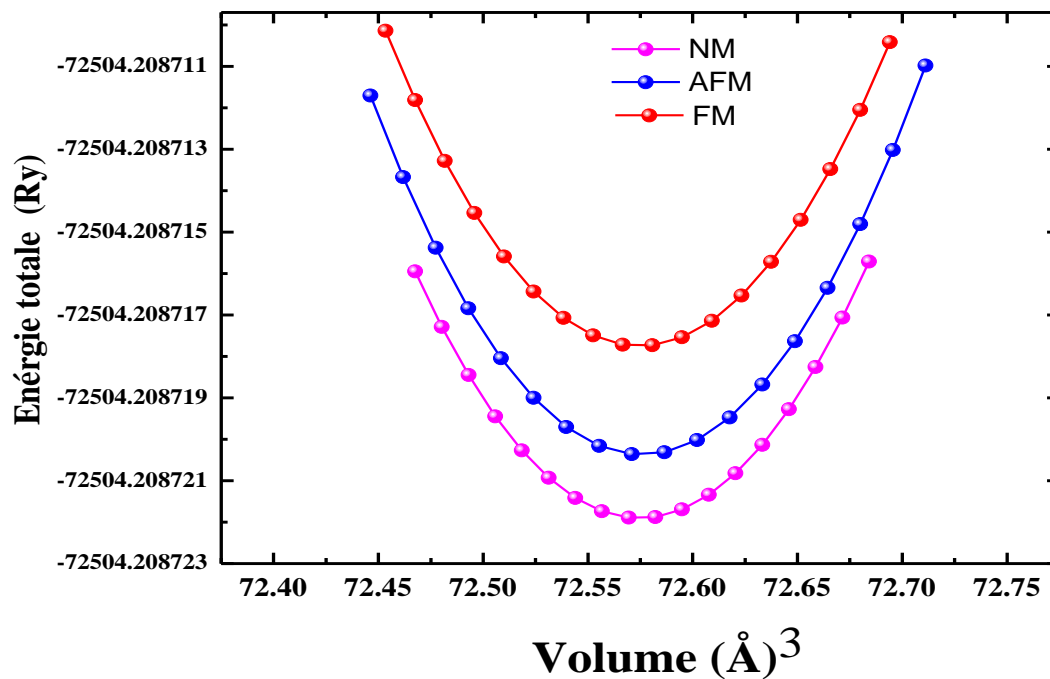


Figure IV.3 : L'énergie totale calculée (Ry) en fonction du volume (Å^3) pour $PbHfO_3$ avec des états ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM) en utilisant l'approximation GGA.

Tableau IV.1 : Calcul du paramètre de réseau d'équilibre structural a_0 (Å), des énergies de l'état fondamental (E_0), du module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' du PbHfO₃. (^a Dernier et al. [13], ^b Ubic [27] et ^c Shannon [28]).

Matériau	méthode	configuration	a_0 (Å)	B_0 (Gpa)	B_0'	E_0 (Ry)	rayons ionique (Å)
PbHfO ₃	GGA- PBE	FM	4.17	163.08	4.56	-72504.208718	Pb 1.50 ^b
		NM	4.16	163.71	4.56	-72504.208721	Hf 0.71 ^b
		AFM	4.17	162.89	4.53	-72504.208720	O 1.40 ^b
	Expérimentale	-	4.13 ^a	-	-	-	-
	Analytique	-	4.21 ^b	-	-	-	-

D'après les résultats regroupés dans le tableau IV.1, nous pouvons conclure que le PbHfO₃ se stabilise dans la phase non magnétique (NM) avec une basse valeur d'énergie ($E_0 = -72504.208721$). La valeur du paramètre de maille obtenue dans cette phase de PbHfO₃ ($a_0 = 4,16$ Å) est en bon accord avec celle obtenue ($a_0 = 4,13$ Å) par Dernier et Remeika [13]. La valeur de paramètre de maille obtenue correspond à un écart de 0,72% avec l'expérience. Cette surestimation peut être due au fait que la constante de réseau théorique a été calculée dans la phase cubique à 0 K. Le paramètre du réseau de notre matériau est également calculé par la méthode des rayons ioniques en utilisant la formule empirique suivante [27]:

$$a_0 = \alpha + \beta(r_{Pb} + r_O) + \gamma(r_{Hf} + r_O) \quad (IV.1)$$

Avec (α , β , et γ) sont des constantes [27].

r_{Pb} , r_{Hf} et r_O sont les rayons ioniques du cation Pb, du cation Hf et de l'anion O dans la coordination appropriée de nombres 12 et 06 pour Pb / Hf.

En utilisant ces paramètres qui sont regroupés dans le tableau donnés par Shannon [28], la constante de réseau calculée par la méthode des rayons ioniques ($a_0 = 4,21$ Å) est supérieure de 1,90% à la valeur expérimentale. Dans ce qui suit, nous allons utiliser le paramètre d'équilibre structural qu'on a calculé pour établir les différentes propriétés électroniques.

IV.6 PROPRIETES ELECTRONIQUES

IV.6.1 Structure de bande électronique

La structure de bande électronique de $PbHfO_3$ est calculée le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, comme le montre la figure IV. 4. On note que la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson (mBJ) donne des résultats très proches de l'expérience, contrairement au GGA qui sous-estime les gaps énergétiques en raison de sa forme simple qui n'est pas suffisamment flexible pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. C'est dans ce contexte-là, qu'on a utilisé l'approximation mBJ pour améliorer nos résultats des gaps. Les structures de bandes électroniques calculées en utilisant les deux méthodes (figure IV.4) se révèlent similaires, à l'exception de la valeur de leur bande interdite. En utilisant l'approximation GGA-PBE, le maximum de bande de valence (VBM) est de 0 eV au point M, tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est de 2,59 eV au point X; ce qui confirme que le $PbHfO_3$ est un semi-conducteur à un gap indirect égal à 2,59 eV. Cependant, en utilisant la TB-mBJ, le minimum de la bande de conduction (CBM) ainsi que le maximum de bande de valence (VBM) sont situés au même point de symétrie (X-X). Par conséquent, le $PbHfO_3$ a un gap direct de 3,75 eV, ce qui est en bon accord avec les études théoriques et expérimentales de Guang-Xin et al. [29] et très proche à celui de Prokopalo et al. [30] (3.4 eV). Le caractère semiconducteur trouvé dans le $PbHfO_3$, nous permet d'utiliser ce genre de matériau dans le domaine d'optoélectronique.

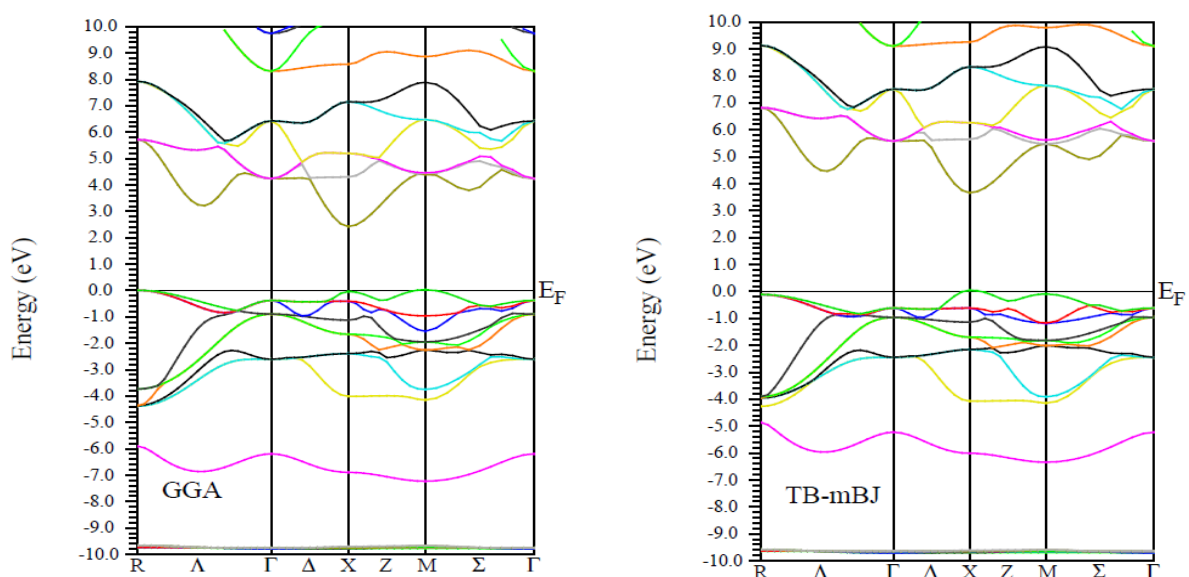


Figure IV.4: Les structures de bandes calculées pour $PbHfO_3$ en utilisant GGA et TB-mBJ pour un état non polarisé en spin.

IV.6.2 Densité d'état

Pour mieux comprendre la nature de la structure de bande électronique, nous avons également calculé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) du $PbHfO_3$, obtenues pour les deux approximations GGA-PBE et la TB-mBJ. Ceux-ci sont illustrés sur la Figure IV.5. Le niveau de Fermi E_F est fixé à 0 eV. Les états Pb ($6s^2$, $6p^2$), Hf ($5d^2$, $6s^2$), et O ($2s^2$, $2p^4$) sont traités comme étant les électrons de valence. A partir de la figure (IV.5), on peut voir que le pic situé autour de -6 eV et -5,6 eV par GGA et TB-mBJ, respectivement, est constitué essentiellement d'orbitales s de Pb. Les états situés entre -4,5 eV (GGA) et -4,4 eV (TB-mBJ) jusqu'à 0 eV sont principalement dû aux électrons 2p d'atome d'oxygène, avec une petite contribution des électrons 5d de l'atome Hf, alors que les bandes de valence supérieures avec une largeur de 2,5 eV (GGA) et 3,6 eV (TB-mBJ), sont particulièrement formées par les états 6p de Pb et les états 5d de Hf. Les positions de ces pics sont en bon accord avec les résultats de Luo et al. [31]. Les bandes de conduction allant de 2,5 à 7,9 eV (GGA) et de 3,8 à 8,8 eV (TB-mBJ) sont composées principalement d'états 6p de Pb.

La région au-delà de 7,9 eV (GGA) et de 8,8 eV (TB-mBJ) est due aux états Hf d-eg et une forte hybridation entre les états 2p d'oxygène et les états d- t_{2g} d'hafnium, ce caractère est discuté par Luo et al [31]. En outre, les états d_{eg} et t_{2g} de l'atome Hf contribuent dans la bande de conduction. Donc, on peut déduire que le $PbHfO_3$ à un comportement semi-conducteur et sa densité d'état est dominée par les états s de plomb Pb, les états de Hafnium Hf-d (d_{eg} , $d_{t_{2g}}$) et des états p d'oxygène O-p. Ces états sont responsables à la formation du gap indirect avec l'approximation GGA et direct avec la TB-mBJ.

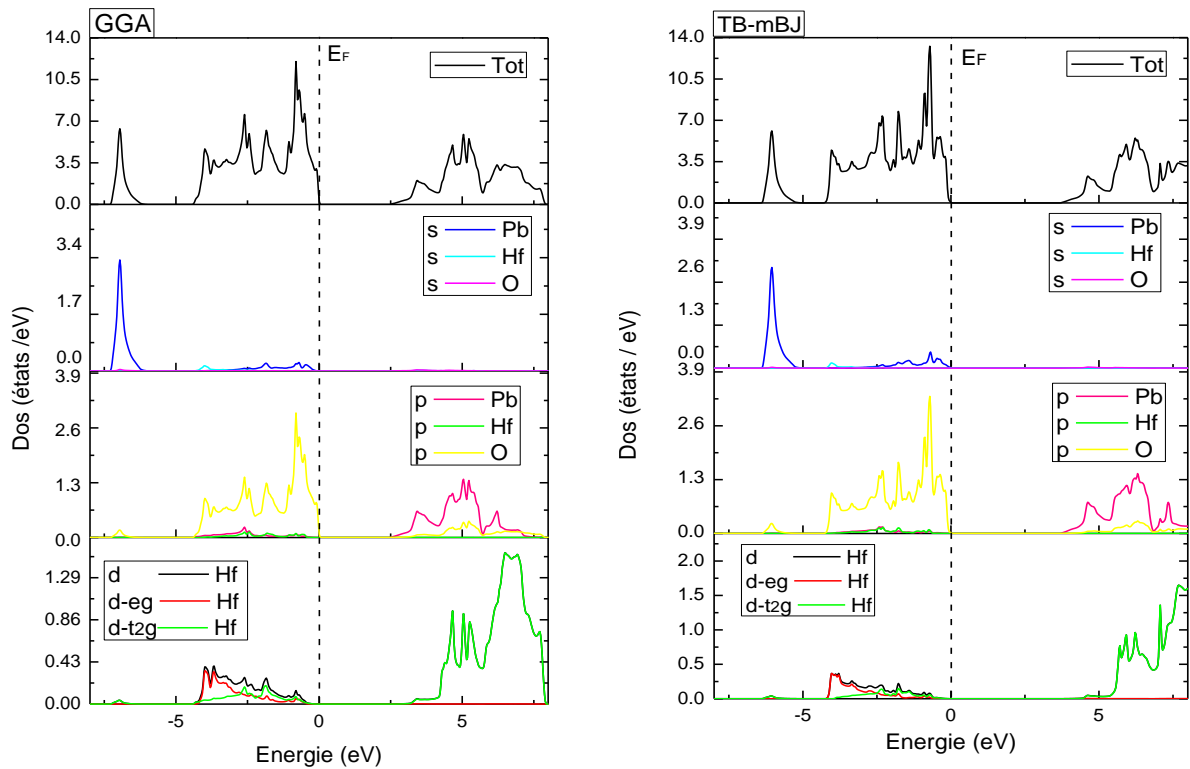


Figure IV.5 : Densités d'états totales et partielles de $PbHfO_3$ calculées par la GGA-PBE et la TB-mBJ.

IV.6.3 Densité de charge

Pour donner une bonne description pour les liaisons chimiques dans $PbHfO_3$, nous avons calculé la densité de charge de ce matériau. Les cartes de la densité de charge servent comme un outil complémentaire pour parvenir à une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié et par conséquent sur la nature ionique ou covalente des liaisons. La densité de charge électronique est définie comme étant la probabilité de trouver un électron de charge « e » dans une région de l'espace. La figure (IV.6) présente la distribution de charge le long du plan (101) en utilisant les deux approximations GGA et TB-mBJ.

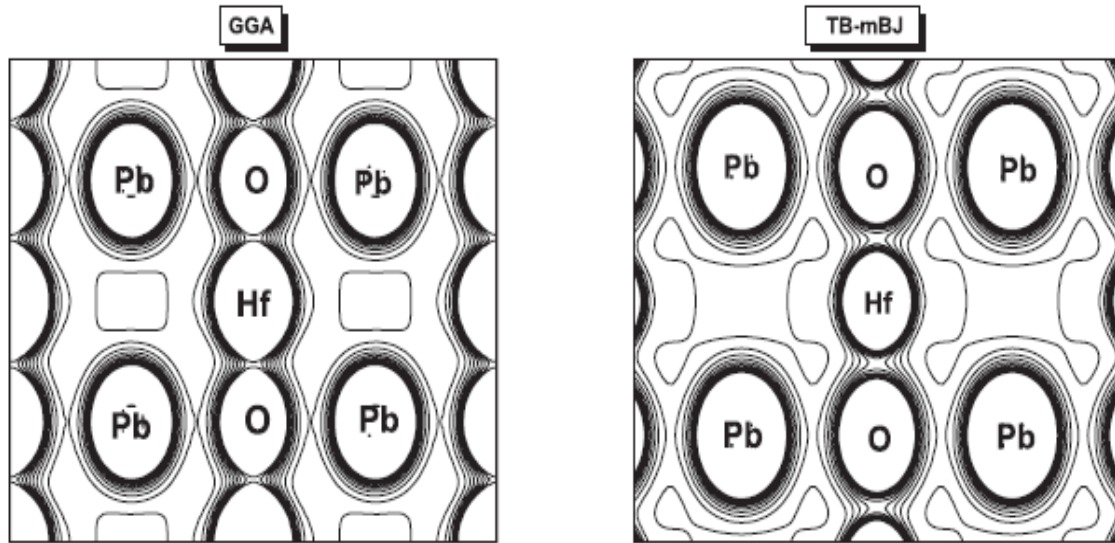


Figure IV.6 : Densité de charge dans le plan (101) de $PbHfO_3$ en utilisant GGA et TB-mBJ.

A partir de cette figure, on constate que la liaison est localisée entre deux atomes, il existe une liaison covalente entre le Hafnium et l'oxygène **Hf-O** avec un faible degré d'ionicité, cette liaison est due à l'interaction des charges entre l'effet d'hybridation **Hf - d** et **O-p**.

La distribution de charge quasi-sphérique autour du site de **Pb** est négligeable et, par conséquent, l'atome de **Pb** est assez isolé, ce qui suggère que la liaison entre **Pb**, **Hf** et les trois **O** est principalement ionique. Par conséquent, dans le matériau $PbHfO_3$, il y a une anisotropie de liaison comme rapporté par Kuroiwa et al. [32]. La différence entre les résultats trouvés par la GGA et la TB-mBJ est toujours présente: nous voyons clairement que la densité de charge de TB-mBJ est plus dense que celle de GGA.

IV.7 PROPRIETES OPTIQUES

Les matériaux semiconducteurs sont considérés comme d'excellents candidats dans la technologie des dispositifs optiques ainsi dans les appareils photovoltaïques. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans la compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Dans cette partie l'étude des propriétés optiques a été effectuée en utilisant seulement la TB-mBJ, en raison de son succès pour la détermination d'énergie de gap avec une précision appréciable [25], et vue que les propriétés optiques sont toujours liées à la structure de bandes électroniques (nature du gap).

Pour le calcul des propriétés optiques, un nombre assez important de k-points est nécessaire, de ce fait nous avons choisi un nombre de points-k égale à 3000 points.

IV.7.1 Rappel théorique

Sachant que les interactions rayonnement-matière dépendent des propriétés optiques du solide. Ces interactions représentent un outil puissant pour étudier, les niveaux d'énergie, les excitons, les défauts localisés et les vibrations du réseau. Elles conduisent ainsi à plusieurs phénomènes tel que : la réfraction, l'absorption, la transmission, et la réflectivité.

- **La réfraction** : Un phénomène qui intervient lors de l'incidence de la lumière sur un matériau il représente la déviation du rayonnement à la surface de solide, à l'interface entre deux milieux d'indices différents dans une direction fixée par la loi de Snell Descartes.
- **L'absorption** : L'absorption représente le phénomène par lequel l'énergie d'un photon est prise par une autre particule, elle désigne un processus physique par lequel l'énergie électromagnétique est transformée en une autre forme d'énergie.
- **La transmission** : Un processus liée à l'absorption, vu que la lumière non absorbée sera transmise. L'absorption sélective est responsable de la coloration de nombreux matériaux optiques.
- **La réflectivité** : Tout corps qui reçoit une certaine quantité d'énergie radiante d'une source extérieure peut en réfléchir une partie. La réflectivité d'une surface peut varier en fonction de la longueur des ondes qui la frappent. L'étude de ces phénomènes optiques est basée sur la fonction diélectrique.

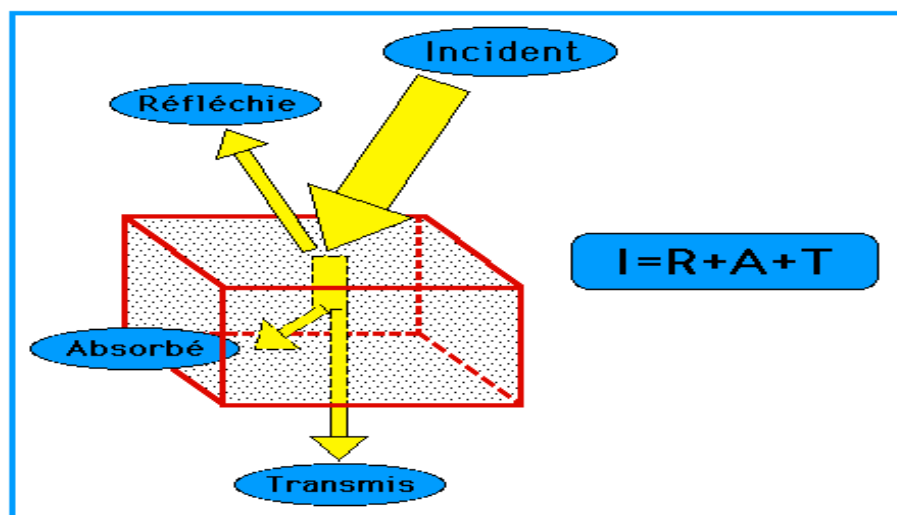


Figure IV.7: Les Différents phénomènes se produisant durant l'interaction lumière matière.

IV.7.2 Fonction diélectrique

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe, $\varepsilon(\omega)$, qui représente la réponse d'un système à un champ électromagnétique externe. En effet, lors de l'interaction d'un matériau avec une onde, la réponse du matériau est gouvernée par sa fonction diélectrique complexe (ou permittivité) ε . La fonction diélectrique complexe peut être exprimée comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.2})$$

Sachant que, $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ désignent les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, respectivement. Généralement, les contributions à ε résultent des transitions intrabandes et interbandes. La contribution des transitions intrabandes n'est importante que dans le cas des métaux. $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est directement reliée à la structure de bande électronique et elle est calculée en faisant la somme de toutes les transitions possibles des états occupés vers les états inoccupés :

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

La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer différentes fonctions optiques telles que la réflectivité, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption et permet donc de prévoir le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau.

Les Figures (IV. 8(a-b)) illustrent les dispersions de la partie réelle et la partie imaginaire $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ respectivement. Les pics de la courbe de variation de $\varepsilon_2(\omega)$ (figure IV.8 (b)) correspondent aux transitions électroniques interbandes c'est-à-dire, entre la bande de valence et la bande de conduction. On remarque que l'énergie de seuil qui correspond au premier point critique se trouve à environ 3.75 eV, ce qui correspond à l'énergie de gap de PbHfO₃. Avant ce seuil, le matériau est transparent et au-delà, on constate une croissance rapide de la fonction diélectrique avec une succession de pics. A partir des spectres optiques linéaires de $\varepsilon_2(\omega)$, il y a principalement quatre pics positionnés à 5.40, 7.14, 11.00 et 35.79 eV : le premier pic (A) est dû à la transition des électrons des états 2p-O de la bande de valence (BV) à l'état 6p-Pb dans la bande de conduction (BC) ; le deuxième pic (B) apparaît en raison de la transition électronique des états 2p-O du BV vers le 5d-t2g – Hf dans la bande de conduction ; le troisième pic (C) est dû à la transition des états 6s-Pb du BV au Hf-dt2g dans la BC et le dernier pic (D) provient du passage des états 2p-O dans la bande de valence à l'état deg – Hf dans la bande de conduction. Revenons à la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, on remarque qu'à zéro énergie, la

constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est inversement proportionnelle à l'énergie de gap. Elle est donnée par la relation de Penn [35] suivante :

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left[\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right]^2 \tag{IV.4}$$

Où $\hbar\omega_p$ est l'énergie de plasma ;

E_g Est l'énergie de gap.

La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est donné par la limite inférieure de $\epsilon_1(\omega)$, à partir des différents spectres optiques obtenu $\epsilon_1(0)$ à pression nulle est égale à 4.80. Comme nous n'avons pas tenu compte des contributions des phonons dans nos calculs, la valeur trouvé de $\epsilon_1(0)$ correspond à la constante diélectrique statique; nous constatons également l'apparition d'un pic important dans la région à des basses fréquences, ce pic atteint sa valeur maximale à 5,05 eV, puis il diminue pour atteindre des valeurs négatives, cela peut être expliqué par le fait que toutes les ondes électromagnétiques incidentes sont réfléchies. De ce fait, le matériau possède un comportement métallique dans ces gammes d'énergie [36,37].

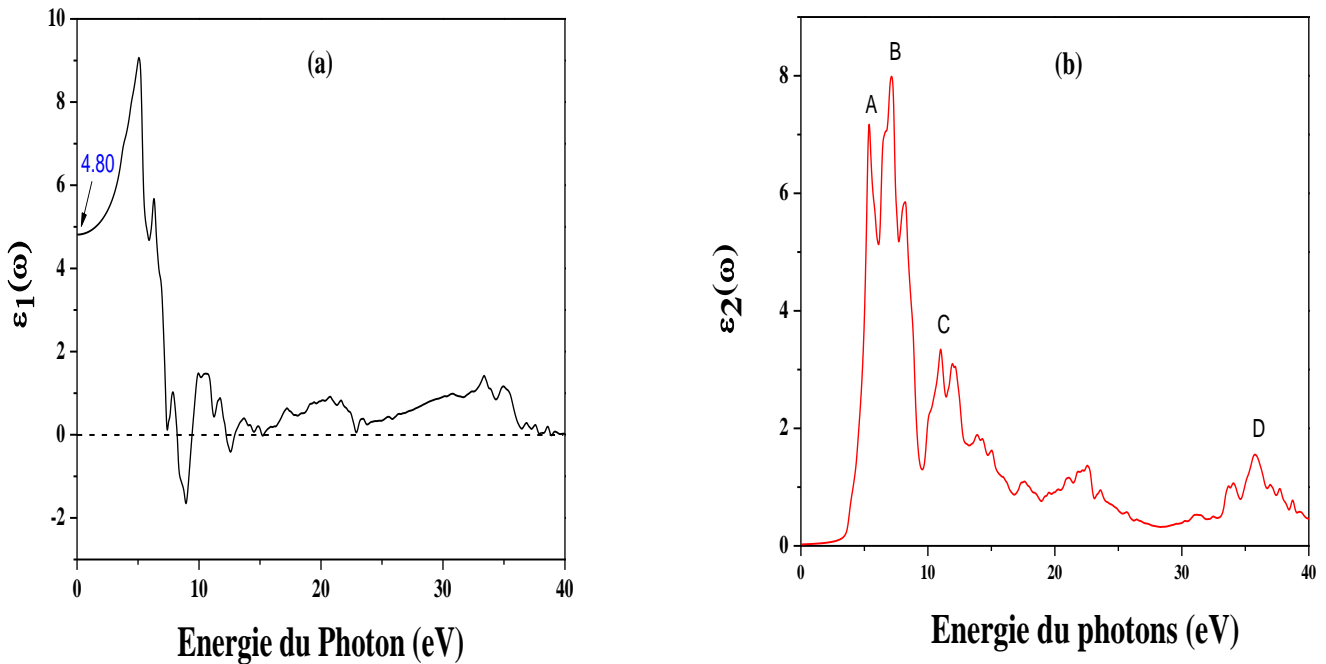


Figure IV.8 : Fonction diélectrique de PbHfO₃: (a) La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et (b) la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$.

IV.7.3 L'indice de réfraction et la réflectivité

La connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer d'autres constantes optiques comme l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ en utilisant les relations suivantes :

$$n(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.5})$$

Et

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{IV.6})$$

Où: n est l'indice de réfraction, k est le coefficient d'extinction. L'indice de réfraction $n(\omega)$ caractérise la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans un matériau et il est directement relié à la valeur de la fonction diélectrique de ce matériau. Tandis que $R(\omega)$ est un paramètre important qui caractérise la partie d'énergie réfléchie à l'interface du solide. La Figure (IV.9(a)) montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du composé PbHfO₃. On constate, que les spectres de la partie réelle de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_1(\omega)$ évoluent avec l'indice de réfraction. La valeur $n(\omega)$ pour des faible fréquences peut être estimé comme étant la racine carrée de la fonction diélectrique à un niveau d'énergie nul donc on peut déduire que : $n_{TB-mBJ} = \sqrt{\varepsilon(0)}$

$$n(0) = \sqrt{4.80} = 2,19 .$$

Le spectre d'évolution de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon est tracé sur la figure IV.9 (b). On remarque que la réflectivité débute avec de faible pics jusqu'à l'énergie 9,75 eV. Dans cette intervalle, les pics intenses se situent à environ 5.26 ; 7.30 et 9.75 eV qui correspond à une réflectivité de 20%. Les spectres présentent des pics similaires à ceux de la fonction diélectrique.

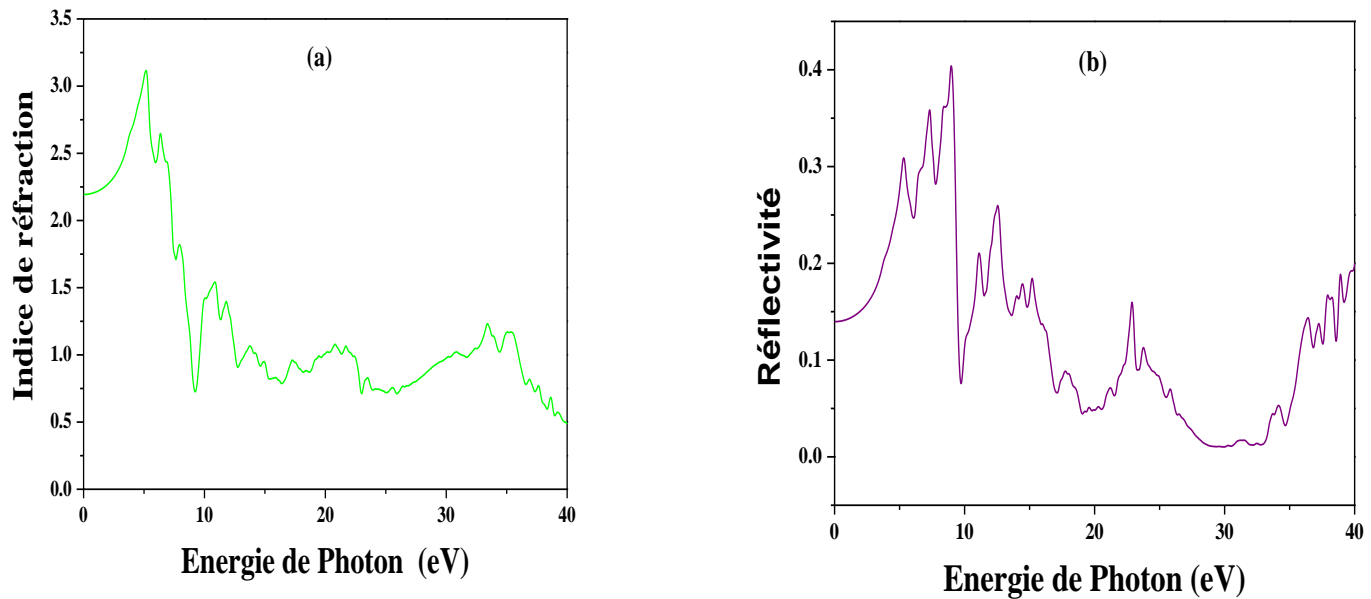


Figure IV.9 : Variation d'indice de réfraction (a) et la réflectivité (b) en fonction de l'énergie du photon (eV) pour le composé $PbHfO_3$.

IV.7.4 Coefficient d'Absorption

Le coefficient d'absorption est estimé en utilisant la formule ci-dessous ;

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-Re(\omega) + |\varepsilon|}{2}} \quad (IV.7)$$

La figure IV.10 représente la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie. Le premier point critique apparaît à 3,75 eV, qui est associé à la bande interdite (E_g) fondamentale, comme il a été déjà vu précédemment (figure IV.4). Cet écart d'énergie XV-XC provient d'une transition des états 2p-O du VB à l'état Hf-5d-t 2 g dans le CB. Il est clair qu'une large gamme de région d'absorption est observée avec des pics d'absorption intenses aux énergies élevées. Par conséquent, notre matériau pourrait être un bon candidat pour les applications optoélectroniques dans le domaine ultraviolet.

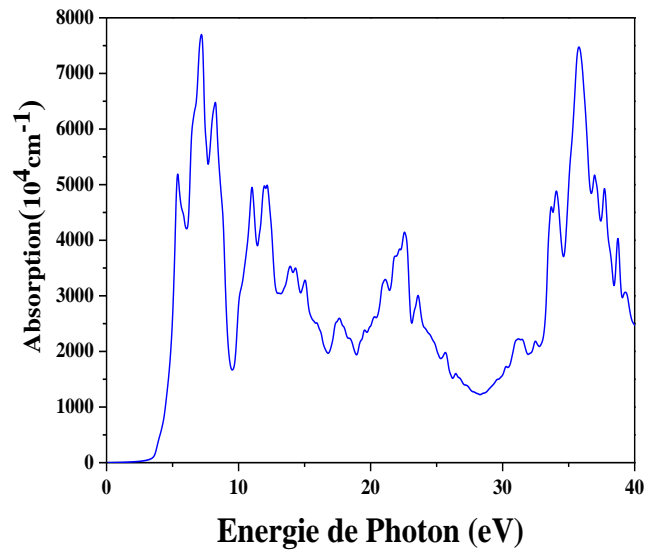


Figure IV.10 : Variation du Coefficient d'Absorption en fonction de l'énergie du photon (eV) pour le PbHfO₃.

IV.8 PROPRIETES ELASTIQUES

La connaissance des constantes élastiques présente plusieurs intérêts car elles se rapportent aux diverses propriétés fondamentales de l'état solide telles que : l'équation d'états, l'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité structurale [38]. L'ensemble des résultats concernant les constantes élastiques (C_{11} - C_{12} et C_{44}), le module de compression (B_0), le paramètre d'anisotropie (A), module de cisaillement (G), le module Young (Y), le rapport B_0/G et le coefficient de Poisson (ν) sont énumérés dans le tableau (IV.2).

Pour le calcul des modules d'élasticité nous avons utilisés les mêmes équations listées dans le chapitre III.

Tableau IV.2 : Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , module de compression B_0 (en GPa), facteur d'anisotropie A , module de cisaillement G (en GPa), module de Young Y (en GPa) et coefficient de Poisson ν du composé PbHfO₃.

Matériau	Méthode	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B_0	A	G	Y	B_0/G	ν
PbHfO ₃	GGA(PBE)	347.54	81.34	77.98	170.07	0.58	96.74	386.98	1.76	0.12

IV.8.1 Stabilité mécanique et modules d'élasticité

Les conditions de stabilité mécanique nécessaires d'un système cubique doivent être ($C_{11} - C_{12} > 0$); ($C_{11} + 2 C_{12} > 0$); ($C_{44} > 0$) et le module de compression B_0 doit satisfaire le critère :

$C_{12} < B_0 < C_{11}$ [38]. Les valeurs trouvées pour les C_{ij} sont résumées dans le tableau IV.2, les critères ci-dessus sont satisfaits. Ce qui rend le PbHfO₃ mécaniquement stable. Nous remarquons aussi que le module de compressibilité calculé à partir des constants élastiques par la relation suivante $B_0 = (1/3) (C_{11} + 2 C_{12})$ a presque la même valeur que celle des ajustements de l'équation d'état EOS de Birch Murnaghan (voir le tableau IV. 1).

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B_0 / G donnée par Pugh et al [40-44] est nécessaire à calculer. Il existe une valeur limite de rapport B_0/G qui sépare la ductilité et la fragilité. En règle générale, le matériau est fragile si B_0/G est inférieur à 1.75, et il est ductile si B_0/G est supérieur à 1.75. La valeur de B_0/G pour PbHfO₃ à 0 GPa est de 1,76. Ceci indique que notre matériau est de nature ductile. La valeur du coefficient de Poisson γ fournit des informations sur le caractère et la nature de liaison des matériaux solides, il a été rapporté par Haines et al. [45] le coefficient de Poisson ν pour les matériaux covalents a une faible valeur de 0,1 et il est supérieur ou égal à 0,25 pour les composés ioniques. La valeur de ν calculée pour le composé de PbHfO₃ est de 0,12 ; ce qui confirme la liaison ionique prédominante dans ce composé.

Nous avons également calculé le facteur d'anisotropie élastique A. S'il a une valeur égale à l'unité, le matériau est isotrope, tandis que toute valeur inférieure ou supérieure à l'unité indique une anisotropie. D'après le tableau IV.2, la valeur du facteur d'anisotropie A est de 0,58, Cela indique que notre matériau est de nature anisotrope. En outre, nous avons le module d'Young(Y), qui est utilisé pour fournir la mesure de la rigidité dans un solide cristallin, plus la valeur du module d'Young est élevé, plus le matériau sera rigide dans notre cas nous avons trouvé Y égale à 386,98 GPa, donc on peut déduire que notre matériau est très rigide.

IV.9 PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau expriment son comportement spécifique lorsqu'il subit de fortes contraintes de pression ou de température. Dans cette partie nous nous sommes intéressés à prédire l'effet de la température et de la pression de PbHfO₃ traité dans cette thèse. Ces propriétés sont déterminées dans la gamme de température allant de 0 à 1600 alors que, l'effet de pression est étudié dans la gamme de 0 à 20 GPa avec un pas de 4.

Comme nous avons déjà expliqué dans le chapitre III, pour calculer les propriétés thermodynamiques d'oxyde pérovskite PbHfO₃, nous avons employé un programme de calcul appelé GIBBS. Ce programme a été élaboré par Blanco et ces collègues [49]. La méthode du calcul utilisé dans GIBBS est bien décrite dans la référence [50]. Étant donné l'énergie d'un

solide (E) en fonction du volume moléculaire (V), le programme GIBBS utilise le modèle quasi-harmonique de Debye pour générer la température de Debye $\Theta(V)$, obtient la fonction de Gibbs non-équilibre $G^*(V; P, T)$, et minimise G^* pour dériver l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$ et le potentiel chimique $G(P, T)$ de la phase correspondante. D'autres propriétés macroscopiques sont également dérivées à partir des relations thermodynamiques en fonction de la T et la P . Les différentes équations utilisées dans les propriétés thermodynamiques sont représentés en détail dans le chapitre précédent.

IV.9.1 Chaleur spécifique à volume constante (C_v)

La fig .IV.11 représente l'évolution de la capacité calorifique à volume constant sous l'effet de la température et pour les pressions : 0, 2, 4, 6 et 8 GPa. La courbe de la capacité calorifique C_v affiche deux comportements différents dans la gamme de température considérée. A basse température, C_v augmente rapidement avec la pression, vérifiant ainsi la loi en T^3 trouvée expérimentalement [58]. Tandis que, pour des températures élevées, elle tend graduellement vers la limite de Dulong et Petit ($C_v=124.65 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) [50]. Les valeurs sont purement prédictives puisque nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale.

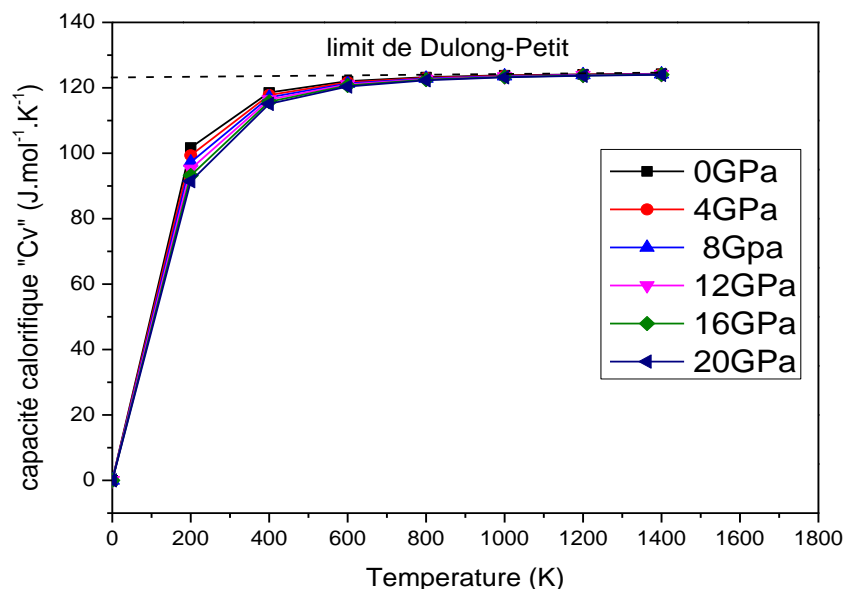


Figure IV.11 : variation de la capacité calorifique C_v de $PbHfO_3$ en fonction de la température.

IV.9.2 Chaleur spécifique à pression constante (C_p)

La chaleur spécifique exprime l'énergie ou le nombre des phonons requis pour augmenter la température du matériau d'un degré Kelvin. La variation de la capacité calorifique C_p en fonction de la température, pour les différentes pressions est illustrée dans la figure IV.12. On peut constater clairement, qu'à basse température, la chaleur spécifique à pression constante C_p varie de la même manière que C_v , c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle à T^3 . Tandis qu'à haute température, le comportement de C_p diffère de celui de C_v et C_p garde toujours cette allure croissante. Il faut remarquer que pour une température donnée, C_p diminue quand la pression augmente. La valeur de C_p calculée à température ambiante et une pression nulle est égale à $104.23 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

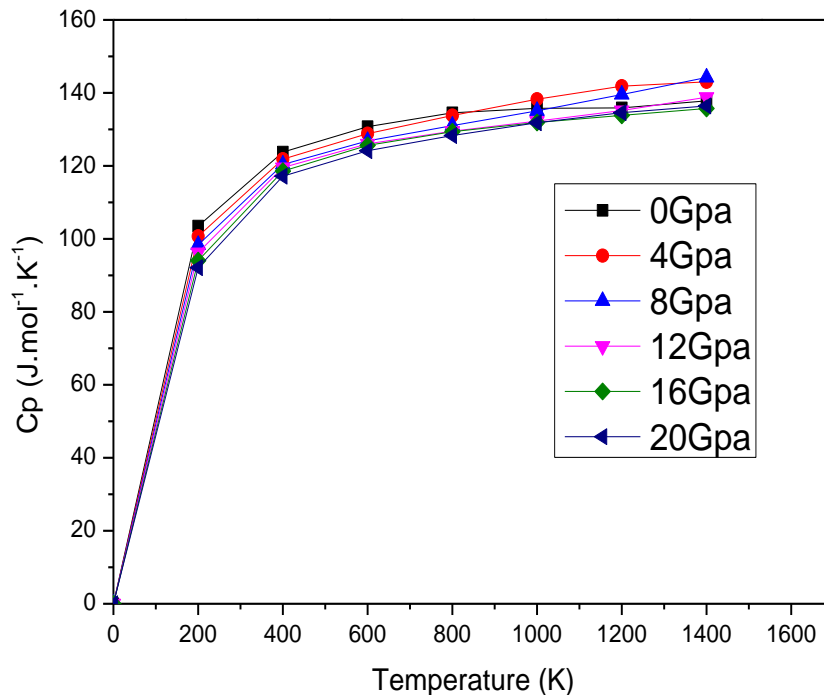


Figure IV.12 : Variation de la capacité calorifique C_p en fonction de la température pour le $PbHfO_3$.

IV.9.3 Entropie (S)

La variation de l'entropie S en fonction de la température et de la pression pour le $PbHfO_3$ est représentée par le tracé de la fig. IV. 13. Nous constatons qu'à 0K, l'entropie est nulle pour toute valeur de pression. Tandis qu'avec l'augmentation de la température, l'entropie

augmente exponentiellement et en même temps elle augmente avec l'augmentation de la pression. La valeur d'entropie obtenue à température ambiante et à pression de 0GPa est de 88.312 J/mol.K. Cette petite valeur d'entropie indique que notre matériau est hautement ordonné. Alors que, pour des températures supérieures à 600 K, l'entropie augmente progressivement, ce changement d'entropie est dû à l'augmentation du mouvement vibrationnel des atomes avec la température conduisant à l'augmentation de l'énergie interne du système.

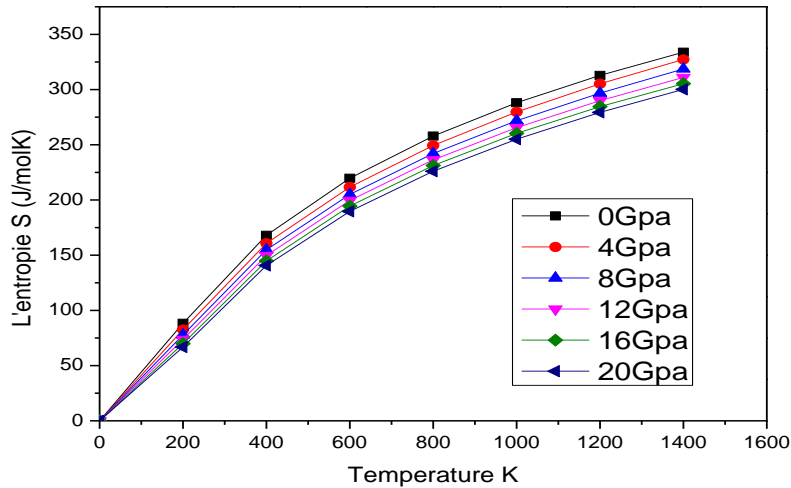


Figure IV.13 Variation de l'entropie S en fonction de la température pour le $PbHfO_3$.

IV.9.4 Température de Debye

Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, tous les atomes d'un solide entrent progressivement en vibration avec une amplitude et une fréquence croissante jusqu'à une température-seuil appelée température de Debye (θ_D). Nous avons représenté dans la figure IV.14, les résultats relatifs à la variation de la température de Debye θ_D avec la température et pour différentes pressions (0, 4, 8, 12, 16 et 20GPa). La température de Debye est approximativement constante pour $T < 200$ K, puis elle décroît linéairement avec la température pour $T > 200$ K. Alors que pour une température constante, la température de Debye augmente avec la pression. A ce jour, et à notre connaissance il n'existe pas de données expérimentales ni théoriques concernant les propriétés thermiques de $PbHfO_3$.

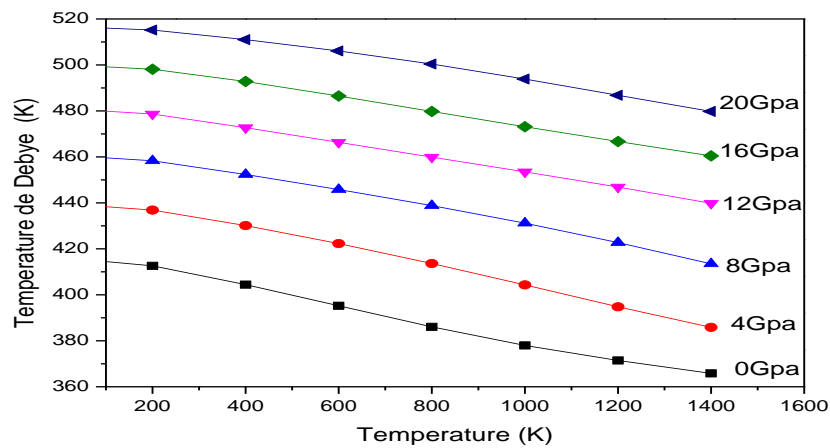


Figure IV.14 Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température pour le $PbHfO_3$.

IV.10 CONCLUSION

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, optoélectroniques thermodynamique et élastiques d'oxyde pérovskite $PbHfO_3$. Pour cela, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) inclus dans le code Wien2k. Ce composé présente des transitions de phase à des températures différentes. Il a une structure cristalline cubique avec le groupe spatial $Pm\bar{3}m$ pour des pressions supérieures à 23 GPa. Les résultats obtenus indiquent que la phase non magnétique est énergétiquement plus favorable que les phases ferromagnétiques et anti-ferromagnétiques. Pour la structure de bande électronique et la densité d'états, l'approximation TB-mBJ a amélioré la valeur de la bande interdite comparée à la GGA-PBE, et nous avons obtenu une valeur très proche de la valeur expérimentale. De plus, ces résultats montrent que le composé $PbHfO_3$ a un comportement semiconducteur. Les propriétés optiques calculées indiquent que ce composé a une absorption considérable dans une large gamme d'énergies de photons. Par conséquent, le $PbHfO_3$ peut être utilisé dans les dispositifs optoélectroniques à base d'UV. Enfin, les constantes élastiques calculés obéissent aux conditions de stabilité dans la phase cubique. Selon les modules élastiques déterminés, notre matériau est de nature ductile, anisotropie et très rigide avec des liaisons ioniques prédominantes. En employant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques de $PbHfO_3$ sous l'effet de la température entre 0 et 1400 K et de la pression entre 0 et 20 GPa. Les résultats obtenus ont montré que la capacité calorifique à pression constante C_P et la capacité calorifique à volume constant C_V se comportent de la même manière sous l'effet de la température ; C_P et C_V augmentent en T^3 . A haute

température, C_v converge graduellement vers la limite de Dulong-Petit. A basse température, θ_D est constante ($T < 200$ K), tandis que à des $T > 200$ K, elle décroît linéairement. Pour l'entropie S nous avons constaté qu'à 0K, l'entropie est nulle pour toute valeur de pression. Tandis qu'avec l'augmentation de la température, l'entropie augmente exponentiellement. La valeur d'entropie obtenue à température ambiante et à pression de 0GPa est de 88.312 J/mol.K. Cette petite valeur d'entropie indique que notre matériau est hautement ordonné

REFERENCES

- [1] P. Berastegui , S. Hull , S.G. Eriksson , J. Phys , Condens. Matter 13 (2001) 5077 .
- [2] R.R. Daniels , G. Margaritondo , R.A. Heaton , C.C. Lin , Phys. Rev. B 27 (1983) 3878 .
- [3] H.P.R. Frederikse , W.R. Thurber , W.R. Hosler , Phys. Rev. A 134 (1964) 442 .
- [4] Y. Yamada , Y. Kanemitsu , Excitonic and Photonic Processes in Materials, Springer, Singapore, 2015, pp. 1–35 .
- [5] C.S. Koonce , M.L. Cohen , J.F. Schooley , W.R. Hosler , E.R. Pfeiffer , Phys. Rev. 163 (1967) 380 .
- [6] T. Mori , K. Aoki , N. Kamegashira , T. Shishido , Mater. Lett. 42 (20 0 0) 387 .
- [7] J. Pierre , A. Nossov , V. Vassiliev , V. Ustinov , Phys. Lett. A 250 (1998) 435 .
- [8] G.A. Samara , Phys. Rev. B 1 (1970) 3777 .
- [9] G. Shirane , R. Pepinsky , Phys. Rev. 91 (1953) 812 .
- [10] I. Jankowska-Sumara , S. Miga , K. Roleder , J. Mater. Sci. 36 (2001) 2753 .
- [11] A. Bussmann-Holder , K. Roleder , J.H. Ko , J. Phys. 26 (2014) 275402 .
- [12] I. Jankowska-Sumara , M. Ptak , M. Mczka , A. Majchrowski , T.H. Kim , S. Kojima , J. Alloy. Compd. 644 (2015) 854 .
- [13] P.D. Dernier , J.P. Remeika , Mater. Res. Bull. 10 (1975) 187 .
- [14] S.M. Zaitsev , G.R. Zhavoronko , A .A . Tatarenko , M.E. Kupryanov , V.S. Filip'ev , E.G. Fesenko , Soy. Phys. Crystallogr. 24 (1979) 474 .
- [15] N.G. Leont'ev , R.V. Kolesova , V.V. Erenkin , O.E. Fesenko , V.G. Smotrakov , Sov. Phys. Crystallogr. 29 (1984) 238.
- [16] P. Hohenberg , W. Kohn , Phys Rev B 136 (1964) 864 .
- [17] J.P. Perdew , J.A. Chevary , S.H. Vosko , K.A. Jackson , M.R. Pedreson , D.J. Singh , C. Fiolhais , Phys. Rev. B 46 (1992) 6671 .
- [18] 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 .

- [19] J.P. Perdew , K. Schmidt , AIP Conference Proceedings, Iop Institute of Physics Publishing Ltd, 2001, pp. 1–20 .
- [20] J.P. Perdew , Y. Wang , Phys. Rev . B33 8822 (1986) . B34.
- [21] J.P. Perdew , Electronic Structure of Solids, Academie Verlag, Berlin, 1991, p. 11 .
- [22] J.P. Perdew , K. Burke , Int. J. Quant. Chem. 57 (1996) 309 .
- [23] C. Azahaf , H. Zaari , A. Abbassi , H. Ez-Zahraouy , A. Benyoussef , Opt. Q. Electron. 47 (2015) 2889 .
- [24] M. Marezio , J.P. Remeika , P.D. Dernier , Acta Cryst. B 26 (2008) 1970 .
- [25] Y.S. Kim , M. Marsman , G. Kresse , F. Tran , P. Blaha , Phys. Rev. B 82 (2010) 205212 .
- [26] F. Birch , Phys Rev. 71 (1947) 809 .
- [27] R. Uvic , J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 3326.
- [28] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr. 32, 751 (1976).
- [29] N. Guang-Xin , W. Yuan-Xu , Chin. Phys. B 18 (2009) 1194 .
- [30] O.I. Prokopalo , I.P. Raevskii , M.A. Malitskaya , Y.M. Popov , A.A. Bokov , V.G. Smotrakov , Ferroelectrics 45 (1982) 89 .
- [31] B. Luo , X. Wang , Y. Zhang , Y. Xia , Mater. Chem. Phys. 133 (2012) 857 .
- [32] Y. Kuroiwa , H. Fujiwara , A. Sawada , H. Kawaji , T. Atake , J. Kor. Phys. Soc. 46 (2005) 296 .
- [33] A. Bouhemadou , F. Djabi , R. Khenata , Phys. Lett. A 372 (2008) 4527 .
- [34] H. Zaari , M. Boujnah , A.E. Hachimi , A. Benyoussef , A.E. Kenz , Opt. Quant. Electron 46 (2014) 75 .
- [35] D. Penn , Phys. Rev. 128 (1962) 2093 .
- [36] A. Abbad , W. Benstaali , H.A. Bentounes , S. Bentata , A. Belaidi , Comp.Mamter.Sci.70(2013)19 .
- [37] B. Bouadjemi , S. Bentata , A. Abbad , W. Benstaali , Solid.State.Commun.207(2015)9 .
- [38] D.C. Wallace , Thermodynamics of Crystals, Courier Corporation, New York, 1972 .
- [39] B. Mayer , H. Anton , E. Bott , M. Methfessel , J. Sticht , P.C. Schmidt , Intermetallics 11 (2003) 23 .
- [40] R. Hill , Proc. Phys. Soc. Lond 65 (1953) 909 .
- [41] W. Voigt , Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928 .
- [42] A. Reuss , Z. Angew , Mater. Phys. 9 (1929) 49 .
- [43] S.F. Pugh , Philos. Mag. 45 (1954) 823 .
- [44] D.G. Pettifor , Mater. Sci. Technol. 8 (1992) 345 .
- [45] J. Haines , J.M. Leger , G. Bocquillon , Annu. Rev. Mater. Sci. 31 (2001) 1 .

- [46] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc., 36 (1940) 160.
- [47]M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [48] S. Bouhedja, « Etude des vitesses des ondes de surface et de l'atténuation du mode de Rayleigh via un capteur fonctionnant en champ noir », Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine.
- [49] Blanco, M.A., Francisco, E., Luaña, V.: GIBBS: Comput. Phys. Commun. 158, 57 (2004)
- [50] Otero-de-la-Roza, A., Abbasi-Pérez, D., Luaña V.: Comput. Phys. Commun. 182, 2232 (2011)
- [51] Petit, A.T., Dulong, P.L.: Ann. Chim. Phys. 10, 395 (1819).
- [52] K. Momma and F. Izumi, « VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data », J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans la présente thèse, nous avons effectué une série de calcul de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE et TB-mBJ comme potentiel d'échange-corrélation pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, thermodynamique et optiques des pérovskites NaVF_3 , NaCoF_3 et PbHfO_3 . Les résultats obtenus sont résumés comme-suit :

- Tout d'abord, nous avons *t-initio* pour déterminer les paramètres de convergence (le *K-Point* et le $R_{MT.K_{MAX}}$) afin de minimiser le temps de calcul. Ensuite, la stabilité magnétique des trois matériaux a été étudiée. Les résultats obtenus indiquent que les deux pérovskites NaVF_3 et NaCoF_3 sont ferromagnétique est cela est dû à la présence des métaux de transition le vanadium et le cobalt tandis que le PbHfO_3 est plus stable dans la phase non magnétique. Ainsi que, nos résultats des paramètres de maille optimisés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.
- Les calculs effectués sur la structure électronique, à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS), ont montré un caractère demi-métallique pour les deux fluoropérovskite et un caractère semi-conducteur pour le PbHfO_3 . A propos de l'étude des propriétés magnétiques, on a trouvé que les deux matériaux NaVF_3 et NaCoF_3 sont demi-métalliques avec une valeur entière de moment magnétique total égale à $3\mu\text{B}$ qui est due principalement au moment magnétique du métal de transition X (V et Co). Les deux matériaux NaVF_3 et NaCoF_3 sont de très bons candidats pour l'application dans la spintronique.
- Les propriétés élastiques ont confirmé la stabilité mécanique pour les trois composés. On a constaté que le changement de métal de transition affecte directement sur: le changement de la nature de gap (direct ou indirect), un changement de la dureté (ductile ou fragile).

- En utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique, nous avons étudié différentes propriétés thermiques:
 - ✓ A hautes températures et pour une pression donnée, nos calculs ont montré que la capacité calorifique C_V s'approche graduellement de la limite de Dulong-Petit ($\approx 3nR$).
 - ✓ Selon les résultats trouvés pour la température de Debye on constate que θ_D est approximativement constante pour $T < 200$ K, puis elle décroît linéairement avec la température. Alors que pour une température constante, la température de Debye augmente avec la pression. Il est important de noter que les valeurs statiques de la température de Debye (à $T=0$ et $P=0$) calculées à partir du modèle quasi-harmonique pour les sont proches aux valeurs calculées par les constantes élastique.
 - ✓ A basse température $T < 200$ K, le coefficient de dilatation thermique se comporte de la même manière sous l'effet de la température, Le coefficient d'expansion thermique augmente plus rapide en température à pression nulle, tandis que le taux de leur croissance avec la température décroît considérablement quand la pression augmente.
- Finalement, les propriétés optiques ont été déterminées seulement pour le PbHfO_3 . Les résultats obtenus montrent que PbHfO_3 peut être utilisé dans les dispositifs optoélectroniques à base d'UV.

Pour les perspectives de ce travail, on envisage d'étudier propriétés thermoélectriques pour les trois matériaux ainsi que l'étude des doubles pérovskites.

PUBLICATIONS :

- ✚ **D. Chenine, Z. Aziz ,W. Benstaali ,B. Bouadjemi ,O. Youb ,T. Lantri , B. Abbar , S. Bentata** , «Theoretical Investigation of Half-Metallic Ferromagnetism in Sodium-Based Fluoro-perovskite NaXF₃ (X= V, Co». journal of superconductivity and novel magnetism , January 2018, 285–295.
- ✚ **D. Chenine, Z. Aziz , A.Abbad , B. Bouadjemi ,O. Youb ,T. Lantri , O.Lakel , S. Bentata**, «Structural, electronic, optical and elastic properties of the cubic perovskite PbHfO₃ through modified Becke–Johnson potential». **Chinese Journal of Physics**, December 2017, Pages 2514-2522.
- ✚ **D. Chenine, Z. Aziz**, « Theoretical Investigation of Structural, Elastic and Electronic Properties of SnHfO₃ Compound: Ab initio Calculations » **Proceedings of the Third International Symposium on Materials and Sustainable Development**, July 2018.

COMMUNICATIONS:

- ✚ D.CHENINE, Z. AZIZ , O.YOUB « 5ème Journée de la Recherche Doctorale, **20 avril 2017**, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, Algérie. »
- ✚ D.CHENINE, Z.AZIZ, O.YOUB« Présentation Poster: 1st International Workshop on Multifunctional Materials (IW2M-2017): **Octobre 10-12, 2017**, Mostaganem, Algérie. «
- ✚ D.CHENINE, Z.AZIZ « Présentation Poster : International Symposium on Materials and Sustainable Development, "ISMSD2017", **07 & 08 novembre 2017** Boumerdes- Algérie. »
- ✚ D.CHENINE, Z.AZIZ « Présentation Poster: International Symposium on Materials Chemistry Boumerdes, **19, 20 & 21 Mars 2018**. »
- ✚ D.CHENINE, Z.AZIZ, O.YOUB « 6ème Journée de la Recherche Doctorale, **26avril 2017**, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, Algérie. »
- ✚ **D.CHENINE, Z.AZIZ, O.YOUB** « Présentation Poster: Conférence Internationale Optique et Photonique, USTO Oran Algérie **5-7 May 2018** ».