UNIVERSITE
ABDELHAMID IBN BADIS
MOSTAGANEM

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Electrique

N°D'ORDRE : M ……/2014

MEMOIRE

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE: **Génie Electrique**

OPTION: **Microélectronique et Nanoélectrique**

Par

LANTRI Tayeb

Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite AMnO3 (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe

Soutenue le : 07 /10 / 2014 devant le jury composé de :

Président

M[r]. SADOK Ahmed	Professeur	U. Mostaganem

Examinateurs

M[r]. HADRI Baghdad	Professeur	U. Mostaganem
M[me]. HOCINE Rachida	M C A	U. d'Oran USTO

Encadreur

M[r]. BOUKORTT Abdelkader	Professeur	U. Mostaganem

Année Universitaire : 2013/2014

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes parents et à toute ma fammille

Remerciements

*Cette thèse de Magister a été réalisée au laboratoire d'**E**laboration et **C**aractérisation **P**hysico **M**écanique et **M**étallurgique des **M**atériaux (**ECP3M**), Département de Génie Electrique, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mostaganem, Algérie*

*Nous remercions **DIEU** qui nous a donné la santé, la patience et le courage de terminer ce travail jusqu'à la fin.*

*Je tiens à remercier vivement Mon Directeur de thèse, Monsieur **Abdelkader BOUKORTT** Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, qui m'a proposé ce sujet et de m'avoir encadré, pour ses conseils et sa façon d'entreprendre un travail jusqu'au bout.*

*Je tiens également à remercier **M^{r}. Ahmed SADOK**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui m'a fais l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*J'adresse un vif remerciement au Professeurs, **M^{r} Baghdad Hadri, M^{me} Rachida HOCINE** Maître de conférences à l'université d'Oran l'USTO pour avoir bien voulu faire partis du jury, et examiner ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.*

*Je tiens aussi à remercier très sincèrement mes collègues et mes Amis m'ont soutenue ces derniers temps, sans oublier le reste de la grande famille, **LANTRI.***

Merci…..

Résumé

Nous avons étudié et réalisé un calcul théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenté dans le code wien2k, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés AMnO3 (A=Ca, Sr, Ba). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par différents approximations (LSDA, LSDA+U, GGA, GGA+U, et mBJ). Cette étude nous a permet de comprendre l'effet du cation sur les propriétés électroniques et optiques, ainsi que les propriétés magnétiques sur une cellule de 40 atomes, les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs expérimentales et sont représentés et interprétés.

Abstract

We studied cubic perovskite materials using the method of plane waves full potential linearized augmented (FP- LAPW) based on the theory of density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k code, to determine the structural properties electronic, magnetic and optical AMnO3 compounds (A = Ca, Sr, Ba) . The potential for exchange and correlation is treated by various approximations (LSDA , LSDA + U, GGA, GGA + U, and BJ) . This study allows us to understand the effect of the cation on the electronic and optical properties, and magnetic properties of a cell 40 atoms , the results are in agreement with the experimental values and are represented and interpreted.

ملخص

قمنا في هذا العمل بانجاز دراسة نظرية للمركبات البيروفسكية بالاعتماد على طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW

في إطار نظرية تابعية الكثافة المنجزة في برنامج Wien2k لتعيين الخواص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية والضوئية للمركبات AMnO3 (A=Ba,Ca,Sr)

وتم معالجة كمون التبادل والترابط باستعمال مختلف التقريبات التالية LSDA, LSDA+U, GGA, GGA+U, mBJ

وبينت النتائج المحصل عليها أن هده المركبات مستقرة في الحالة المغناطيسية G-AFM

Sommaire

Dédicaces……..……I

Remerciement……..…….……II

Résumés.……...……...III

Sommaire…….……..……..……IV

Introduction générale……..…….……...…….……1

Chapitre I: Présentation des Matériaux Pérovskites

I.1 Structure cristallographique des matériaux pérovskites……..……..3

I.2 Type de structure pérovskite……..4

I.3 Les défauts dans les structures pérovskites……...5

I.4 Distorsion de la structure idéale……5

I.4.1 Facteur de tolérance t……5

I.4.2 Classification de Glazer……..6

I.4.3 L'électroneutralité……...7

I.5 Distorsions d'origines électroniques……..8

I.5.1 Champ cristallin……..8

I.5.2 Effet Jahn-Teller……9

I.6 Magnétisme des solides……...10

I.7 Classes et applications des oxydes pérovskites……...11

I.7.1 Les oxydes magnétiques…….....11

I.7.2 Les pérovskites ferroélectriques……...11

I.7.3 Les oxydes supraconducteurs……...11

I.7.4 Les oxydes piézoélectriques……11

I.7.5 Les oxydes pyroélectriques ……12

I.7.6 Les oxydes électro-optiques……12

Chapitre II: Méthode de Calcul

II.1 Approches ab- initio……...13

II.1.1 Equation de Schrödinger…….13

II.1.2 L'approximation de Born – Oppenheimer……..14

II.1.3 L'approximation de Hartree-Fock.…….14

II.2 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)……...16

II.2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn…….16

II.2.2 Les équations de Kohn –Sham……17

II.2.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation……...19

II.2.4 Approximation de la Densité Locale……...19

II.2.5 Approximation du gradient généralisé(GGA)…….20

II.2.6 L'approximation DFT + U……..21

II.2.7 La méthode mBJ (modified Becke-Johnson) …….22

II.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)……...23

II.3.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)……...23

II.3.2 Principe de la méthode FP-LAPW……..25

II.3.3 La Méthode LAPW+LO (Singh en 1991)……...26

II.3.4 La méthode L/APW+lo (Sjosted en 2000)……..26

II.4 Wien2k……...27

II.4.1 Détermination des propriétés……...29

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.1 Introduction……...31

III.2 Détail du calcul…….31

III.3 Calcul des propriétés structurales…….32

III.3.1 La stabilité magnétique……..33

III.3.1.1 La phase ferromagnétique (FM)…….……34

III.3.1.2 La phase antiferromagnétique type A (A-AFM)…….34

III.3.1.3 La phase antiferromagnétique type G (G-AFM)…….35

III.4 Les propriétés électroniques des pérovskites AMnO3 (A= Ba, Ca, Sr)…….…...44

III.4.1 Structures de bandes d'énergie……..…….……44

III.4.2 La densité d'état (DOS)…….51

III.4.3 La densité de charge électronique……..56

III.5 Les propriétés magnétiques……...59

III.6 Les propriétés optiques…….....60

III.6.1 La fonction diélectrique…….60

III.6.2 L'indice de réfraction…….64

III.6.3 Le coefficient d'absorption……66

III.6.4 La réflectivité…….67

III.6.5 La conductivité optique……..68

III.6.6 La fonction de perte d'énergie (Energy-LossFunction)…….....70

Conclusion……72

Références . ……...…….……73

Introduction

Le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux[1], il dépend aussi du développement de nouveaux matériaux et des techniques de traitement, depuis l'avènement de la mécanique quantique, on sait décrire théoriquement les propriétés de la matière qui dépendent des lois, qui gouvernent les interactions entre les différentes particules qui la composent, le nombre de particule en interaction est plus élevé dans un système, mais dans la pratique, beaucoup d'insuffisances restent à combler. Les théoriciens de la mécanique quantique se sont rendus compte, cependant qu'il était mathématiquement peu pratique de travailler avec les expressions de l'énergie potentielle totale de toute les particules qui se trouvent à l'intérieur du solide.

La science des matériaux joue un rôle très important dans la recherche scientifique et le développement technologique qui embrase les différents secteurs industriels. Le développement dans les simulations informatiques a favorisé d'intéressantes études dans le domaine de la matière condensée. Par exemple, il est maintenant possible d'expliquer et de prévoir les propriétés des solides dont les expérimentations étaient impossibles avant.

Les matériaux possédants une structure pérovskite suscitent depuis plus de deux décennies un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques uniques ainsi qu'à cause de leur comportement optique particulier.

Les oxydes pérovskites de structure ABO3 où A est un métal alcalin ou un alcalin terreux et B est un métal de transition forment actuellement une nouvelle classe des matériaux prometteuse. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant les propriétés physiques recherchées pour des applications technologiques ciblées comme la ferroélectricité, l'antiferromagnétisme, la semi-conductivité et les propriétés optiques.

La famille des pérovskites de manganèse, a été le sujet d'intenses recherches au cours des deux dernières décennies. Si les raisons d'un tel engouement sont multiples, la cause principale est la découverte dans ces systèmes en 1994 par Jin de la magnétorésistance colossale, dont l'application technologique est envisagée dans le domaine du stockage de l'information (mémoires magnétiques et têtes de lectures) ou de l'élaboration de composants électriques (coupe -circuits réversibles en température), et dont la compréhension reste un défi pour la recherche fondamentale [2].

Le premier chapitre de notre mémoire sera consacré à une brève description des idées fondamentales pour décrire et interpréter les propriétés physiques et structurales des

pérovskites. La description de la structure cristallographique pérovskite sera d'abord abordée, pour ensuite exposer le champ cristallin et l'effet Jahn-Teller dans les structures octaédriques, et on termine ce chapitre par une exposition de différentes classes et applications des pérovskites.

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

Dans le troisième chapitre on présentera en détail les calculs effectués ainsi que les résultats obtenus à l'aide du **Wien2k** telles que les propriétés structurales (énergie minimale, paramètre de réseau), les propriétés électroniques (structure des bandes, densité d'états électronique, densité de charge), propriétés magnétiques et propriétés optiques (fonction diélectrique, absorption, réfraction, conductivité optique des composés AMnO3 (A=Ba, Ca, Sr).

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale et des perspectives .

Chapitre I : Présentation des Matériaux Pérovskites

I. Structure cristallographique des matériaux pérovskites :

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel: le titanate de calcium (**$CaTiO_3$**) identifié par le minéralogiste russe **Lev Aleksevich von Perovski**. La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues dans le domaine de la ferroélectricité. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes [3]représentés conventionnellement sous la formule chimique **ABX_3**, où A est un cation de grande taille (Ca, Sr, Ba, Pb, Bi…), B est un cation de petite taille (Ti, Zr, Fe, Sc.…) et X est généralement O^{2-} ou F^-.

La structure pérovskite idéale est cubique, de paramètre a_0 (≈ 4Å) et de groupe d'espace $\boldsymbol{Pm\bar{3}m}$. Elle peut être décrite comme l'empilement, le long de la direction <111> du cube, de plans compacts AX_3. La séquence d'empilement est de type cubique faces centrées (ABCABC…) et les cations B occupent de façon ordonnée un quart des cavités octaédriques ainsi formées.

Dans sa description classique, sous forme d'empilement de polyèdres, les anions oxygènes et les cations B forment des octaèdres BO_6 réguliers liés par leurs sommets le long des directions <100> du cube. Les cations A, de plus grande taille, se placent au centre de la large cavité cuboctaèdrique formée par 8 octaèdres BO_6 (figure I.1) [4].

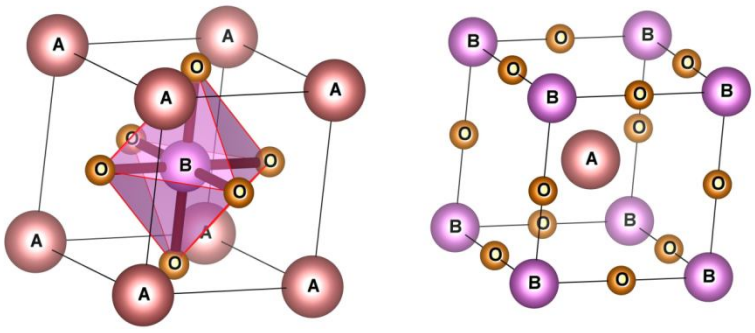


Figure I.1 - Maille élémentaire de la structure pérovskite ***ABO_3***

Les cations A appartiennent généralement à la série des terres rares ou des alcalino-terreux, ou alors ce sont des éléments possédant de grands rayons ioniques tels que Pb^{2+} ou Bi^{3+}. Les cations B sont généralement des métaux de transition 3d, 4d, 5d ou des métaux nobles. De plus, la structure pérovskite supporte la substitution partielle des cations A et/ou B par des cations de même ou de valences différentes, $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_y0_3$, ce qui élargit considérablement le nombre de combinaisons possibles. [5]

I.2. Type de structure pérovskite

On peut distinguer deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$....
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$,... [6]

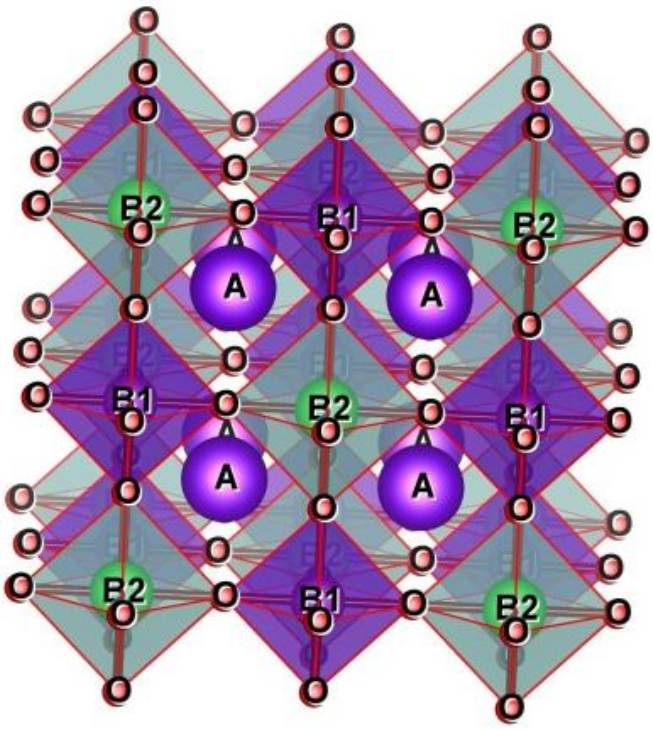


Figure I.2 - Structure d'une pérovskite complexe (double).

I.3 Les défauts dans les structures pérovskites :

Ils existent différent types de défauts dans les structures pérovskites : la non-stœchiométrie peut être définie comme un défaut ponctuel causé par La formation de lacunes cationiques sur les sites A, B ou anioniques. La browmillerite de formules $A_2B_20_5$ est considérée comme une pérovskite anioniquement déficiente avec un sixième de ses anions oxygènes manquants. [7] A l'inverse, les systèmes $LaMn0_{3+\lambda}$ $Ba_{1-\lambda}La_{\lambda}Ti0_{3+\lambda/2}$ et $EuTi0_{3+\lambda}$ présentent un excès apparent de charges.

I.4 Distorsion de la structure idéale :

Les structures pérovskites de symétrie cubique dans le cas idéal, présentent souvent des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques. Trois mécanismes peuvent être à l' origine de ces déformations :

-déformation des octaèdres(BO_6)

-déplacements des cations B dans les octaèdres

-inclinaison des octaèdres

Les deux premiers sont la conséquence des instabilités électroniques (ex. Jahn-Teller).

Le troisième peut être réalisé par inclinaison (ou « Tilt » en anglais) des octaèdres BO6 rigides reliés par le sommet ce type est observé lorsque le rayon du cation A est faible.

I.4.1 Facteur de tolérance t :

Goldschmidt [8] a défini un critère dimensionnel**,** appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite

$$\boldsymbol{t = (r_A + r_O)/\sqrt{2}(r_B + r_O)} \qquad \textbf{I.1}$$

Où, $\boldsymbol{r_A}$, $\boldsymbol{r_B}$ **et** $\boldsymbol{r_O}$ sont les rayons ioniques respectifs des ions A, B et oxygène.

Le facteur de tolérance **t** exprime un équilibre entre les longueurs des liaisons A-O et B-O et renseigne sur la distorsion que subit la structure telle que la déformation, la rotation, le basculement des octaèdres ou bien la déformation du polyèdre de coordination de A liés aux phénomènes de dilatation thermique et de compressibilité des liaisons.

Dans le cas idéal où t = 1, la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes **[9]** :

- t > 1 : distorsion hexagonale (ex : $BaTiO_3$, $NaNbO_3$)
- 0.95 < t < 1 : structure cubique (ex : $BaZrO_3$)
- 0.90 < t < 0.95 : distorsion rhomboédrique (ex : $RbTaO_3$, $KNbO_3$)
- 0.80 < t < 0.90 : distorsion orthorhombique (ex : $PbTiO_3$, $GdFeO_3$, $LaMnO_3$)

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes figure I.3.

Les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.

- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

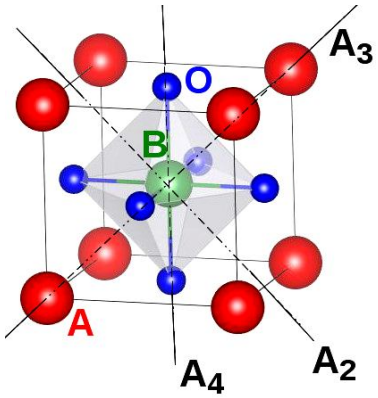


Figure I.3 - Directions de déformation dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Les déplacements des ions B sont dus essentiellement à un problème de liaisons B-O dans l'octaèdre d'oxygène. **[10],[11],[12],[13],[14].**

I.4.2. Classification de Glazer :

Glazer **[15]** a proposé une notation permettant de classer toutes les rotations d'octaèdres autour des 3 axes de la pérovskite cubique. Cette notation décrit 23 systèmes de « tilts ». La rotation autour de chaque axe est décrite par 2 symboles. Le premier est une lettre a, b et c caractérisant l'amplitude de rotation autour de cet axe par rapport à l'amplitude de rotation autour des autres axes. Si l'amplitude est la même, la même lettre est utilisée pour chaque axe. Sinon une autre lettre est utilisée. Le second symbole est un exposant indiquant si la rotation

des octaèdres dans les couches voisines est dans le même sens(+) ou dans le sens opposé(-). L'exposant 0 signifie qu'il n'y a pas de rotation autour de l'axe considéré.

Les trois systèmes les plus utilisés **[16]** sont présentés sur la figure I.4

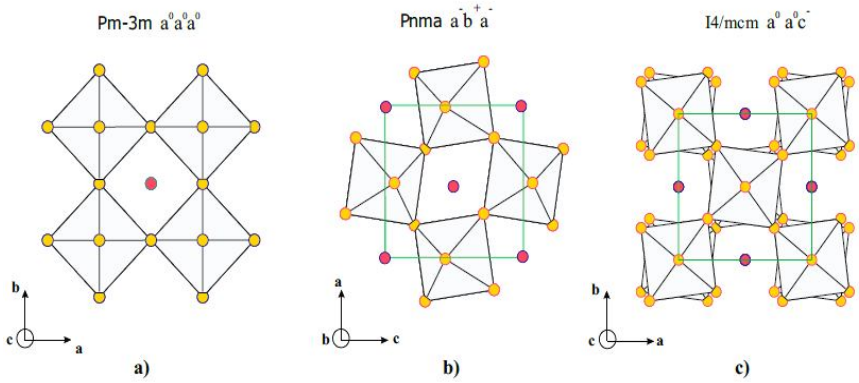


Figure I.4 - rotation des octaèdres dans une perovskite

$\boldsymbol{a^0a^0a^0}$ **:** Décrit la pérovskite idéale cubique avec un groupe d'espace $\boldsymbol{Pm\bar{3}m}$

$\boldsymbol{a^-b^+a^-}$ **:** L'amplitude de rotation autour de a et c est la même, mais diffèrent selon b.

La rotation des octaèdres voisins selon a et c est dans une direction opposée, et identique selon b. ce système de « tilt » est typique du groupe d'espace $\boldsymbol{Pnma}$.

$\boldsymbol{a^0a^0c^-}$ **:** L'amplitude de rotation est nulle le long de l'axe a et b (c'est-à-dire dans le plan de base), mais il existe une rotation le long du grand axe avec une direction opposée entre chaque couche. Cette représentation correspond au groupe d'espace $\boldsymbol{I4/mcm}$.

I.4.3 L'électroneutralité

L'électroneutralité de la structure, quantifiée d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence d'électronégativité reste un élément fondamental à prendre en considération. En effet, la somme des charges des cations A et B doit compenser la charge des anions oxygènes. Cela aboutit à des distributions de charges telles que:

$A^{l+}B^{5+}0_3$, $A^{2+}B^{4+}{}_{03}$ et $A^{3+}B^{3}+0_3$.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. **[17]**

En tenant compte du facteur de tolérance ***t*** et de l'électroneutralité, un large de choix d'éléments est envisageable pour former la structure.

I.5 Distorsions d'origines électroniques :

En plus de ces déformations structurales liées aux effets de taille des cations, les pérovskites supportent aussi des distorsions liées à des instabilités électroniques. Ces déformations peuvent être dues à l'élongation ou la décompression des octaèdres BO6.

I.5.1 Champ cristallin :

Bethe, en 1929, et Van Vleck, en 1932, ont proposé un modèle électrostatique pour décrire la distribution électronique dans les sous-couches *d* ou *f* de l'atome (ou ion) central dans des entourages de diverses symétries.

Cet effet est une conséquence de l'interaction de la structure électronique des métaux de transitions (cations B) avec celle des oxygènes les entourant. Les cations B se situent au centre des octaèdres d'oxygènes, dans un champ cristallin de symétrie octaédrique (Oh). Les 5 orbitales atomiques de la couche électronique supérieure d se séparent en 2 niveaux d'énergie: T_{2g} et e_g. Les 2 orbitales du niveau e_g pointent dans la direction des liaisons B-O et subissent, par rapport aux 3 orbitales du niveau T_{2g}, d'avantage de répulsions coulombiennes de la part des électrons des orbitales p de l'oxygène. C'est ainsi que le champ octaédrique sépare ces niveaux e_g et T_{2g}. Cette première levée de dégénérescence des niveaux est liée uniquement au champ cristallin entourant l'atome **[18], [9]**

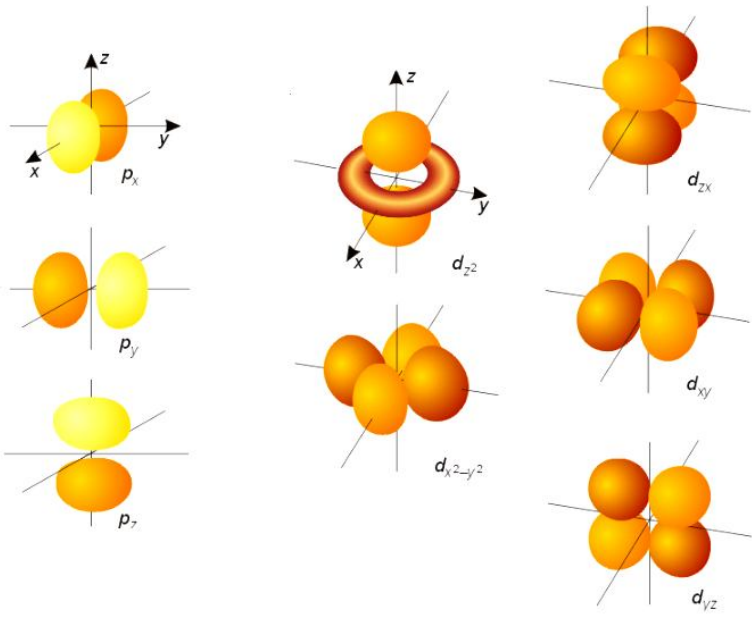


Figure I.5 - Représentation des trois orbitales de la couche ***p*** de l'oxygène et des cinq orbitales de la couche ***d*** de l'élément de transition **[19].**

I.5.2 Effet Jahn-Teller :

Les niveaux d'énergie subissent ensuite une deuxième levée de dégénérescence :c'est l'effet Jahn-Teller **[20],[21],** et qui n'existe que pour certaines configurations électroniques suivant le nombre d'électrons présents et leurs états de spin (haut ou bas). La loi établie par Jahn et Teller postule que, pour une occupation non symétrique des orbitales, la molécule doit subir une distorsion de manière à abaisser la symétrie et l'énergie du système.

En fonction du nombre d'électrons de la couche d des cations B, les orbitales des niveaux T_{2g} et e_g vont se séparer en énergie afin de stabiliser la structure distordue et minimiser l'énergie globale du système. La principale conséquence de cette stabilisation est la distorsion des octaèdres d'oxygènes (figure I.6) autour des cations B **[19].**

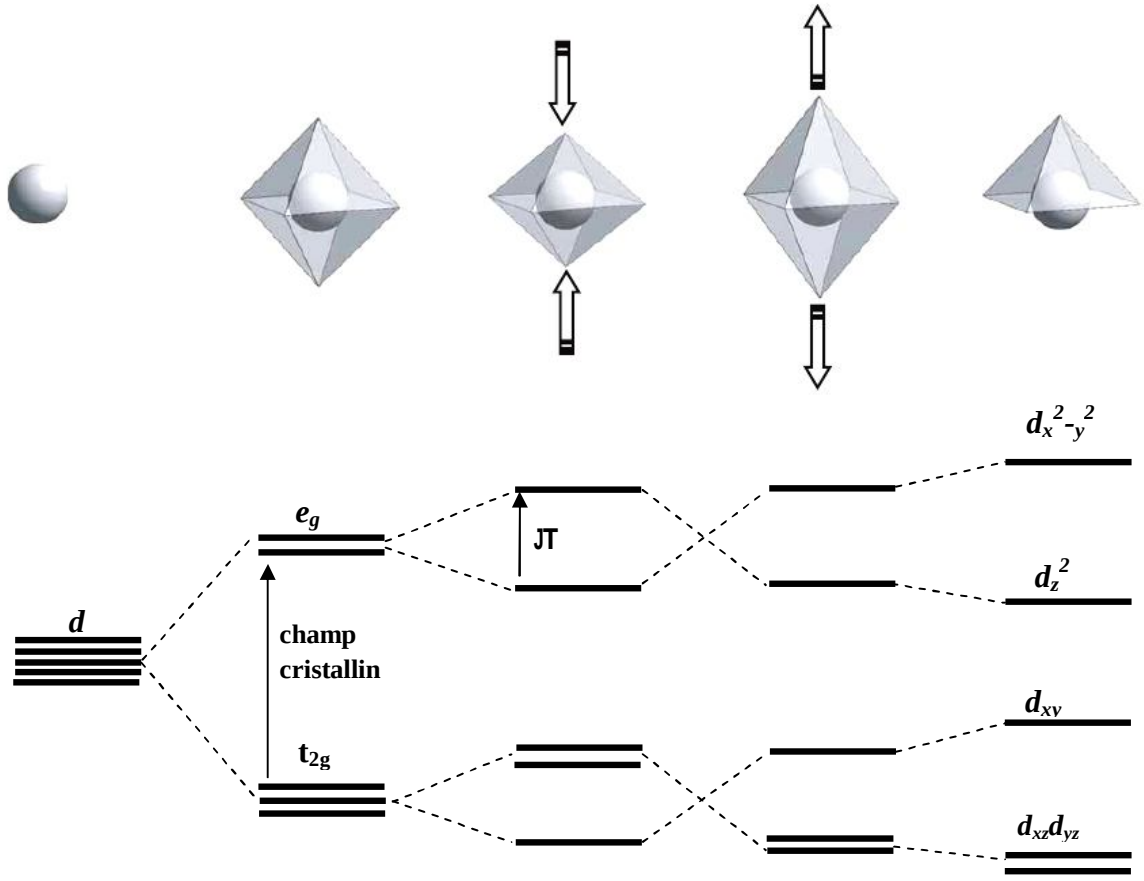


Figure I.6 - Levée de dégénérescence dans un champ cristallin et par effet Jahn-Teller**[19].**

I.6 Magnétisme des solides:

Le remplissage des électrons s'effectue selon les règles de Hund c'est à dire lorsque les électrons peuvent occuper des orbitales de même énergie de différentes manières distinctes, l'état de plus basse énergie est celui où le plus grand nombre de spins sont parallèles (électrons non appariés).

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

- de la contribution orbitale de moment magnétique due à la rotation des électrons autour du noyau $\overrightarrow{\boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{L}}}$.
- de la contribution de moment magnétique de spin $\overrightarrow{\boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{s}}}$.

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.

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

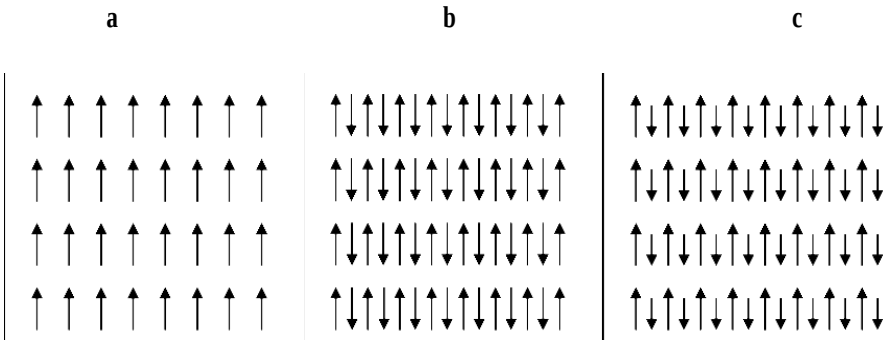


Figure I.7 - Différents états magnétiques de la matière :
a) Ferromagnétisme, b) Antiferromagnétisme, c) ferrimagnétisme.

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

$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9{,}27.10^{-24} A.m^2$ avec :
h: la constante de Planck
e : la charge de l'électron
m : la masse de l'électron

I.7 Classes et applications des oxydes pérovskites:

A partir de leurs propriétés, on peut les regrouper de la manière suivante **[22], [23] [24-28]**:

I.7.1 Les oxydes magnétiques :

Principalement à base de Mn qui ont récemment montre une magnétorésistance colossale. Diverses applications de cette propriété étonnante sont envisagées, en rapport principalement avec les technologies de stockage magnétique.

I.7.2 Les oxydes ferroélectriques:

Dont le premier représentant, $BaTiO_3$ fut découvert en 1945. Applications:

Mémoires non volatiles

Mémoires à accès aléatoire (DRAM)

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

I.7.3 Les oxydes supraconducteurs:

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

I.7.4 Les oxydes piézoélectriques :

La piézoélectricité est la propriété de certains corps de se polariser électriquement (générer un champ ou un potentiel électrique) sous l'action d'une contrainte mécanique. Inversement, les matériaux peuvent se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique. La première étude de l'effet piézoélectrique a été réalisée par Pierre et Paul-Jacques Curie en 1880. De nombreux matériaux pérovskites sont piézoélectriques, par exemple, $KNbO_3$, $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT)… Les matériaux PZT sont les composés les plus largement

utilisées dans l'industrie (Capteur de pression, dispositif à ondes acoustiques de surface, horloges, injecteur à commande piézoélectrique en automobile, nano-manipulateur).

I.7.5 Les oxydes pyroélectriques :

La pyroélectricité est la capacité d'un matériau de générer une tension électrique lorsqu'il est chauffé ou refroidi.de nombreux oxydes pérovskites sont pyroélectriques par exemple $LiTaO_3$ $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, $PbTiO_3$ Les principales applications sont les pyrodétecteurs, générateur pyroélectrique.

I.7.6 Les oxydes électro-optiques :

L'effet électro-optique de certains matériaux pérovskites se traduit par la modification de la propagation d'une onde électromagnétique dans le matériau, les effets électro-optiques sont intensivement étudiés sur les matériaux ($(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$). Cet effet est appliqué aux dispositifs de guide d'ondes, micro-miroir déformable, doubleur de fréquence.

Chapitre II : Méthode de Calcul

II.1 Approches ab-initio :

L'objectif commun à toutes les techniques ab initio est de résoudre l'équation du système comprenant **Na** atomes et **Ne** électrons. Il s'agit d'un problème à **N** corps qui n'est résolu que moyennant un certain nombre d'approximations.

II.1.1 Equation de Schrödinger :

L'équation centrale dans la mécanique quantique est celle de Schrödinger, [29], elle s'écrit pour les états stationnaires :

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad \text{II.1}$$

Où $\hat{H}$: Opérateur Hamiltonien, il incorpore tous les termes d'énergies du système à étudier et s'obtient en remplaçant dans l'expression classique de l'énergie totale les grandeurs physiques par les opérateurs qui leurs sont associés en mécanique quantique.

ψ : Fonction propre du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système.

E : Energie totale; elle s'obtient en appliquant l'Hamiltonien $\hat{H}$ sur la fonction d'onde ψ.

Pour un système isolé à n électrons et N noyaux, l'Hamiltonien contient tous les termes d'énergie cinétique et potentielle, il s'écrit comme suit :

$$H = T_N + T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \qquad \text{II.2}$$

où chaque terme est définit comme suit:

Energie cinétique des noyaux

$$\hat{T}_N = \sum_{j=1}^{N} \frac{\hat{P}_j^2}{2M_j} \qquad \text{II.2a}$$

Energie cinétique des électrons

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{n} \frac{\hat{P}_i^2}{2m_i} \qquad \text{II-2b}$$

Energie d'attraction électrons- noyaux

$$\hat{V}_{eN} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{N} \frac{Z_j e^2}{R_{ij}} \qquad \text{II.2c}$$

Energie de répulsion électrons- électrons

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{i>i}^{N} \frac{e^2}{r_{ii}} \qquad \text{II.2d}$$

Energie de répulsion noyaux –noyaux

$$\widehat{V}_{NN} = \sum_{j=1}^{N} \sum_{j>j}^{N} \frac{Z_j Z_j e^2}{R_{jj}} \qquad \textbf{II.2e}$$

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

e : charge de l'électron.

m: masse de l'électron

M : masse de noyau.

r_i ,r_j : définissent les positions des électrons

R_i, R_j : définissent les positions des noyaux

Z_j, $Z_{j'}$: nombres atomiques des noyaux

Du fait de l'existence de termes de répulsions biélectroniques, coordonnées électroniques et nucléaires, l'équation de Schrödinger s'avère impossible à résoudre hormis dans les cas des monoélectroniques élémentaires (H_2, H_2^+) **[30].** Pour cette raison et devant cette difficulté, on fait appel à une série de méthodes d'approximations.

II.1.2 L'approximation de Born – Oppenheimer :

Du fait de la complexité de l'Hamiltonien H qui est fonction des coordonnées électroniques et nucléaires, la résolution de l'équation de Schrödinger s'avère être une tache extrêmement complexe. Pour cette raison, on fait appel à l'approximation de Born- Oppenheimer **[31]** qui est aussi appelée l'approximation adiabatique qui permet d'étudier séparément les mouvements électroniques et nucléaires, en négligeant l'effet du déplacement des noyaux. Ceci est justifié par le fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons. De là, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée et l'énergie de répulsion entre noyaux peut être considérée comme étant constante. Ainsi l'Hamiltonien du système dans l'équation (2) s'écrit de la forme :

$$He = T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \qquad \textbf{II.3}$$

La complexité du problème est réduite, mais la solution de l'équation (II-1) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

II.1.3 L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock **[32], [33],** suppose que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen crée par les autres électrons et noyaux. On ramène le système complexe de N électron à un système d'un seul électron. L'Hamiltonien s'écrit alors, comme une somme des Hamiltoniens décrivant un seul électron:

$$\boldsymbol{H = \sum H_i} \qquad \textbf{II.4}$$

Avec $\boldsymbol{H_i = -\frac{h^2}{2m}\Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i)}$ **II-5**

$$\boldsymbol{U_i(r_i) = \frac{1}{2}\sum_K \frac{Zke^2}{4\pi\varepsilon|r_i - r_k|}} \qquad \textbf{II.5a}$$

$$\boldsymbol{V_i(r_i) = \frac{1}{2}\sum_i \frac{e^2}{4\pi\varepsilon|r_i - r_j|}} \qquad \textbf{II.5b}$$

Ou :

$\boldsymbol{U_i(r_i)}$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

$\mathbf{R_K}$: est la position fixe des noyaux (k).

$\boldsymbol{V_i(r_i)}$ est le champ effecctif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier, à la forme d'un produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\boldsymbol{\Psi_e(r_1, r_2, \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, r_N) = \prod_i \Psi(r_i)} \qquad \textbf{II.6}$$

Et

$$\boldsymbol{E_e = \sum_i E_i} \qquad \textbf{II.7}$$

$$\boldsymbol{H_i\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i} \qquad \textbf{II.8}$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron. Mais tant que l'électron est un fermion la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour remédier à cela, Fock **[34],** a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, ou la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\boldsymbol{\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, \dots\dots\dots\dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{bmatrix} \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2) & \cdots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1)\Psi_2(r_2) & \cdots & \Psi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_n(r_1)\Psi_n(r_2) & \cdots & \Psi_n(r_n) \end{bmatrix}} \qquad \textbf{II.9}$$

Ou $\frac{1}{\sqrt{N!}}$est la constante de normalisation

Cette approximation conduit à de bons résultats mais elle est limitée à des petites molécules qui ont peu d'électron.

II.2 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour : Density Functional Theory) énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, cette dernière remplace la fonction d'onde afin de calculer l'énergie. La DFT consiste à réduire le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. Elle est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [35].

II.2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Théorème 1 :L'énergie totale de l'état fondamental $\boldsymbol{E}$ est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique $\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$ pour un potentiel externe $\boldsymbol{Vext(\vec{r})}$ donné.

$$\boldsymbol{E = E[\rho(r)}$$ **II.10**

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie.

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

$$\boldsymbol{E[\rho(r) = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{n-e}[\rho(r)]}$$ **II.11**

On a: $\boldsymbol{F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)]}$ **II.11a**

Et $\boldsymbol{V^{ext} = V_{n-e}[\rho(r)] = \int \rho(r)\, V_{ext}(r) dr}$ **II.11b**

Les termes indépendants du système sont alors regroupés dans un fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn ($\boldsymbol{F_{HK}}$)

$$\boldsymbol{E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3 r}$$ **II.11c**

$\boldsymbol{F_{HK}}$ Contient le fonctionnelle de l'énergie cinétique électronique et le fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons.

Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles sont inconnues.

Nous savons qu'à travers la densité de l'état fondamental on peut décrire toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ?

Théorème 2 : pour un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle ; la densité ρ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental.

$$E[\rho_0] = minE[\rho(r)] \qquad \textbf{II.12}$$

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

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

II.2.2 Les équations de Kohn -Sham :

Les équations de Kohn et Sham, [36] publié en 1965, permettent de rendre la DFT un outil pratique. Ils constituent une méthode pratique pour obtenir la densité électronique de l'état fondamental.

Kohn et Sham ont introduit la notion d'un système fictif de N électrons indépendants ayant la même densité électronique dans son état fondamental $\rho_0(r)$ que le système des électrons en interaction. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Ce choix de système de N électrons sans interaction implique :

La résolution de N équations de Schrödinger monoélectroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes : **c'est les équations de Kohn et Sham.**

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

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext} + \int \frac{\rho(\acute{r})}{|r-\acute{r}|} d\acute{r} + V_{xc}[\rho(r)] \qquad \textbf{II.13}$$

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

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \qquad \textbf{II.14}$$

$V_{xc}[\rho(r)]$: Le potentiel d'échange et corrélation.

Dans cette expression (II.14) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons.

La seconde utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir φ_i

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \qquad \textbf{II.15}$$

Avec :

$$V_{eff}(r) = V_{ext} + V_H + V_{xc} \qquad \textbf{II.16}$$

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

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} \left|\varphi_i(r)\right|^2 \qquad \textbf{II.17}$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble de ces équations aux valeurs propres.

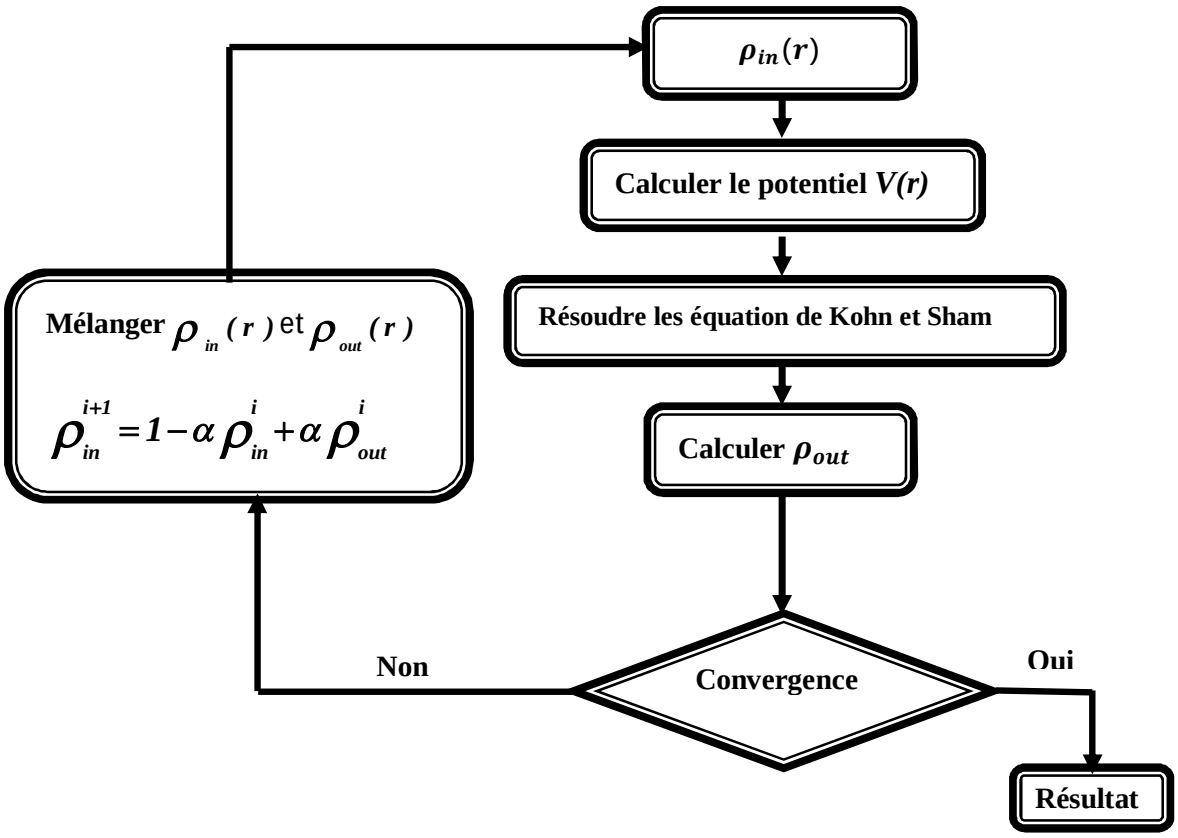


Figure II.1 - La résolution des équations de Kohn et Sham: cycle auto-cohérent

II.2.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation:

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 de N électrons en interaction.

Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange et de corrélation reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange et de corrélation. Deux types d'approximations existent : *l'approximation de la densité locale* (Local Density Approximation : LDA) et *l'approximation du gradient généralisé* (*Generalized Gradient Approximation* : GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

II.2.4 Approximation de la Densité Locale :

L'approximation de la Densité locale (LDA pour : Local Density Approximation) est basé sur le model du gaz uniforme d'électrons ou la densité fluctue assez lentement (négligeable).

Cette approche remplace donc le potentiel d'échange-corrélation à chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons de densité : $\boldsymbol{\rho(r)}$ L'énergie d'échange-corrélation vaut donc **[69]**:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r)\,\varepsilon_{xc}[\rho(r)]\,d^3r \qquad \textbf{II.18}$$

Ou $\boldsymbol{\varepsilon_{xc}[\rho(r)]}$correspond à l'énergie d'échange-corrélation par électron, pour d'un gaz d'électrons homogène (uniforme).

Notons qu'elle est fonction de $\boldsymbol{r}$ d'où la localité. La LDA consiste à considérer $\boldsymbol{E_{xc}[\rho(r)]}$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\boldsymbol{\rho(r)}$ c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en $\boldsymbol{r}$.

L'énergie d'échange et de corrélation locale $\boldsymbol{E_{xc}[\rho(r)]}$ de l'équation II.18 peut ensuite être décomposée en deux termes correspondant respectivement à l'énergie d'échange locale et l'énergie de corrélation locale.

$$\boldsymbol{\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)]} \qquad \textbf{II.19}$$

L'énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle formulée par Dirac **[37]**:

$$\boldsymbol{E_x = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3}\, d^3r} \qquad \textbf{II.20}$$

Et le potentiel de corrélation est définit par [38]:

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3}\frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr} \quad \text{II.21}$$

Ou $\varepsilon_c(r_s)$**: l'énergie** de corrélation et $r_s$un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité ρ**.**

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \quad \text{II.22}$$

Forme de Hedin-Lundqvist : [38], [68]

$$\varepsilon_c(r_s)^{HL} = -C\frac{e^2}{2}\left[(1+x^3)\log\left(1+\frac{1}{x}\right)+\frac{x}{2}-x^2-\frac{1}{3}\right] \quad \text{II.23}$$

Ou **C=0.045**, $x = {r_s}/{21}$

L'introduction du spin dans l'approche LDA :

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (**LSDA** : *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange- corrélation est Fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas

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

La LSDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique des paramètres de maille et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

II.2.5 Approximation du gradient généralisé(GGA) :

La GGA (Generalized Gradient Approximation) [1], [39], [40] est une manière d'améliorer la LSDA en introduisant une combinaison entre les termes locaux et en gradient [41] dans l'équation II.18

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r),|\nabla\rho(r)|]dr \quad \text{II.25}$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément

$$E_{xc}^{GGA}[\rho,\nabla\rho] = \varepsilon_x^{GGA}(\rho,\nabla\rho)+\varepsilon_c^{GGA}(\rho,\nabla\rho) \quad \text{II.26}$$

L'approximation GGA donne des résultats relativement meilleurs pour des matériaux présentant des variations spatiales de la densité électronique, mais conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition).

II.2.6 L'approximation DFT + U :

Les systèmes fortement corrélés [42] contiennent un métal de transition ou des ions de terres rares avec des orbitales d ou f partiellement remplis. En raison que les approches L(S)DA et GGA, ne peuvent pas décrire correctement ces systèmes, une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la correction dite LSDA+U avec U est un paramètre de répulsion électrostatique. L'idée fondamentale consiste à rapprocher le système magnétique itinérant d'un système plus localisé (type Hubbard) en considérant les électrons *d* comme plutôt localisés donc que les corrélations électroniques sont trop importantes pour être traitées dans le cadre strict de la LSDA et GGA. Un terme supplémentaire au potentiel LSDA(GGA) pour chacune des orbitales *d et f* est ajouté en utilisant un paramètre ajustable c'est l'interaction de Coulomb U, afin d'obtenir le bon gap.

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

$$\boldsymbol{E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc}} \qquad \textbf{II.27}$$

Le premier terme E^{DFT} représente la contribution en énergie de la DFT standard (LDA ou GGA), le deuxième terme $\boldsymbol{E_{Hub}}$ est une correction de l'énergie d'interaction électron-électron, et E_{dc} est un terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans E^{DFT} et E_{Hub}. Evaluer l'énergie avec II.27 requiert des expressions pour E_{Hub} et E_{dc}. De nombreuses formules ont été proposées dans la littérature :

$$\boldsymbol{E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{I,l,m,\sigma} \frac{(U_{Il}-J_{IL})}{2} (n_{Ilm\sigma} - n^2_{Ilm\sigma})} \qquad \textbf{II.28}$$

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

$$\boldsymbol{N_{Il\sigma} = \sum_m n_{Ilm\sigma}} \qquad \textbf{II.29}$$

Le paramètre U_{Il} décrit le surcout énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I. Tandis que le paramètre J_{Il} correspond à une énergie d'échange.

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^{n}) \quad \textbf{II.30}$$

II.2.7 La méthode mBJ (modified Becke-Johnson) :

Cette méthode est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson **[43], [44]** développé par Tran et Blaha **[45]** en 2009. Elle permet de calculer les gaps d'énergie des solides avec une précision meilleure et présente une efficacité importante par rapport aux approches d'approximation les plus souventes utilisées. Le calcul de base est fait par l'un des calculs DFT habituels (DFT ou bien DFT+U) puis une amélioration sera apportée par une modification sur le fonctionnel de Becke et Johnson :

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(r) = v_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{6}}\sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad \textbf{II.31}$$

Ici :

$\rho_\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma}|\psi_{i,\sigma}|^2$: est la densité électronique

$\boldsymbol{t_\sigma}$ **:** est la densité de l'énergie cinétique donnée par :

$$t_\sigma = (1/2)\sum_{i=1}^{N_\sigma}\nabla^*\psi_{i,\sigma}\nabla^*\psi_{i,\sigma} \quad \textbf{II.32}$$

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

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)}\left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2}x_\sigma(r)e^{-x_\sigma(r)}\right) \quad \textbf{II.33}$$

x_σ : est déterminé d'après une equation non linéaire contient $\rho_\sigma, \nabla\rho_\sigma, \nabla^2\rho_\sigma$ et t_σ .

b_σ : est donnée par la relation

$$b_\sigma = [x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}/8\pi\rho_\sigma]^{1/3} \quad \textbf{II.34}$$

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

$$v_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{6}}\sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad \textbf{II.35}$$

Le paramètre c est donné par la relation suivante :

$$c = \alpha + \beta\left(\frac{1}{V_{cell}}\int_{cell}\frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')}d^3r'\right)^{1/2} \quad \text{II.36}$$

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

II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Différentes méthodes de calcul ont été élaborées, basées sur le formalisme de la DFT. Toute offrent la possibilité de séparer les états électroniques de cœur, très proches du noyau, fortement liés et celle des états de valence. Ces états sont traités séparément quelque soit la méthode utilisée.

On distingue deux principales catégories de méthodes de la DFT : les méthodes tout électrons et les méthodes dites pseudo-potentiels. Notre travail est basé sur une méthode de la première catégorie c'est la méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave), qui a été développée par Andersen, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater.

II.3.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater a développé la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article **[66]**, **[67]** Il a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Cela fait introduire l'approximation muffin tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin .Selon cette approche l'espace est divisé en deux régions, illustrées sur la figure II.2

-une région à l'intérieur de sphères atomiques « «muffin tin » qui entourent les noyaux (d'indice α et β) et ne se chevauchent pas.

-la région hors des sphères, appelée région interstitielle (**I**).

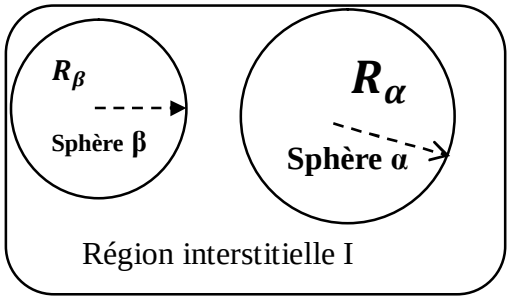


Figure II.2 - Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : Sphères **α** et **β** de rayons muffin-tin R_α et R_β respectivement.

Si l'on considère que dans une région éloignée des noyaux (dans la région (I)), les électrons sont plus ou moins libres, et qu'à proximité du noyau (dans la région (S)), ils se comportent plus ou moins comme s'ils étaient dans un atome isole, il parait possible de décrire les fonctions d'onde électroniques différemment à l'intérieur et à l'extérieur des sphères. L'application des différentes méthodes et approximations décrites jusqu'à présent va en effet reposer sur un développement de ces fonctions d'onde sur une base de fonctions, les (L)APW. Le choix de cette base apparait comme crucial pour la précision des résultats et le temps de calcul requis.

Alors la fonction d'onde $\boldsymbol{\Phi(r)}$ est la forme [70]:

$$\emptyset(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\boldsymbol{G}} \boldsymbol{C_G}\, \boldsymbol{e^{i(G+K)r}} & \boldsymbol{r > R_\alpha} \\ \sum_{\boldsymbol{lm}} \boldsymbol{A_{lm}(r)}\, \boldsymbol{U_l Y_{lm}(r)} & \boldsymbol{r < R_\alpha} \end{cases} \qquad \textbf{II.37}$$

Où : $\boldsymbol{R_\alpha}$ représente le rayon de la sphère **MT** et $\boldsymbol{\Omega}$ le volume de la cellule.

$\boldsymbol{C_G}$ et $\boldsymbol{A_{lm}}$ les coefficients de développement en harmoniques sphériques $\boldsymbol{Y_{lm}}$.

La fonction $\boldsymbol{U_l(r)}$est une solution de l'équation de ***Schrödinger*** pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} \boldsymbol{V(r)} - \boldsymbol{E_l}\right\} \boldsymbol{r U_l(r)} = \boldsymbol{0} \qquad \textbf{II.38}$$

V(r) : représente le potentiel Muffin-tin et $\boldsymbol{E_l}$ l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparait en limite de sphère. Pour assurer la continuité de la fonction $\boldsymbol{\Phi(r)}$ à la surface de la sphère ***MT***, les coefficients $\boldsymbol{A_{lm}}$ doivent être développés en fonction du coefficient $\boldsymbol{C_G}$ des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$\boldsymbol{A_{lm}} = \frac{4\pi}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \frac{i^l}{U_l(r_l)} \sum_{\boldsymbol{G}} \boldsymbol{C_G J_l}(|\boldsymbol{K+G}|\boldsymbol{r_l}) \boldsymbol{Y^*_{lm}(K+G)} \qquad \textbf{II.39}$$

$\boldsymbol{J_l}$**:** La fonction de Bessel.

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients $\boldsymbol{A_{lm}}$ sont déterminés à partir de ceux des ondes planes $\boldsymbol{C_G}$ via la condition de continuité de $\boldsymbol{\Phi(r)}$ à la surface de la sphère atomique $\boldsymbol{\alpha}$. Les paramètres d'énergie $\boldsymbol{E_l}$ sont appelés les coefficientsvariationnels de la méthode **APW.**

Dans la pratique, le calcul est tronqué à une valeur $\boldsymbol{l_{max}}$ de $\boldsymbol{l}$ et nous limitons également le développement en ondes planes dans la zone interstitielle aux vecteurs du réseau réciproque tels que$||\vec{\boldsymbol{K}}|| \leq \boldsymbol{K_{max}}$.

Les problèmes rencontrés dans cette méthode sont:

-la continuité aux limites des sphères.

-la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base.

II.3.2 Principe de la méthode FP-LAPW [70],[71]:

La méthode FP-LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. l'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de bases dans les sphère MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $\boldsymbol{u_l(r)Y_{lm}(r)}$ et de leurs dérivées, $\boldsymbol{\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)}$ **,** par rapport à l'énergie.Les fonctions $\boldsymbol{u_l}$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\boldsymbol{\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)}$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}V(r)-E_l\right\}r\dot{U}_l(r)=rU_l(r) \qquad \textbf{II.40}$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales $\boldsymbol{U_l}$ et $\boldsymbol{\dot{U}_l}$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\emptyset(r)=\begin{cases}\frac{1}{\Omega^{1/2}}\sum_G C_G\, e^{i(G+K)r} & r>R_\alpha\\ \sum_{lm}[A_{lm}(r)\,U_l+B_{lm}\dot{U}_l]Y_{lm}(r) & r<R_\alpha\end{cases} \qquad \textbf{II.41}$$

Où $\boldsymbol{B_{lm}}$ sont les coefficients correspondant à la fonction $\boldsymbol{\dot{U}_l}$ et sont de même nature que les coefficients $\boldsymbol{A_{lm}}$. Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si $\boldsymbol{E_l}$ diffère un peu de l'énergie de bande $\boldsymbol{E}$, une combinaison linéaire de $\boldsymbol{U_l}$ et $\boldsymbol{\dot{U}_l}$ reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « MT » peuvent désormais être traités sans difficulté.

La précision d'une base d'onde plane est déterminée par K_{max}. Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthodes APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit $R_{min} \cdot K_{max}$ dans lequel R_{min} représente le plus petit rayon de *MT*.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$ malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec une seule E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie [46].

Le problème fondamental de la FP-LAPW est le traitement des états semi-cœur qui sont des états intermédiaires entre les états de valence et les états de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.3.3 La Méthode LAPW+LO (Singh en 1991) :

Singh [47] a proposé ces orbitales, notées « LO », sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

Les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm}, et B_{lm}.

Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

$$\emptyset(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}(r, E_{LO})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \qquad \text{II.42}$$

II.3.4 La méthode L/APW+lo (Sjösted en 2000) :

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [48] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.
Cette méthode est appelée « APW+lo ».

Une base « APW+lo » est donc définie par l'association des fonctions suivantes :
(i) des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, $\boldsymbol{E_l}$

$$\emptyset(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\boldsymbol{G}} \boldsymbol{C_G}\, \boldsymbol{e^{i(G+K)r}} & \boldsymbol{r > R_\alpha} \\ \sum_{\boldsymbol{lm}} \boldsymbol{A_{lm}(r)\, U_l(r, E_l) Y_{lm}(r)} & \boldsymbol{r < R_\alpha} \end{cases} \qquad \textbf{II.43}$$

(ii) des orbitales locales :

$$\emptyset(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} \boldsymbol{0} & \boldsymbol{r > R_\alpha} \\ \boldsymbol{[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r)} & \boldsymbol{r < R_\alpha} \end{cases} \qquad \textbf{II.44}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée.

II.4. Wien2k :

Le code WIEN2k est un programme informatique écrit en langage fortran qui a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [49] de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990.

Le code wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Il comporte plusieurs programmes séparés et liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents. Pour commencer, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux, le "case.struct" est le fichier d'entrée maitre 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. 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).

Pour initialiser les calculs, il est nécessaire d'exécuter les commandes suivantes [50] :

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

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

- x 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 de chaque site atomique. Et imprime les nombres quantiques **(*l*,*m*)** pour les harmoniques sphériques en fichier « case.in2_st ».

-x lstart : Un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisés par "x dstart" et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans le calcul de la structure de bande comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales .En outre, cette commande génère tous les fichiers d'entrée nécessaires pour contrôler un cycle SCF («case.in0 », « case.in1 », « case.in2 », « case.inc » et « case.inm »). Pendent cette étape l'utilisateur sera invité à préciser le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA, et l'énergie qui sépare les états du cœur et les états de valence.

-x instgen_lapw: cette commande utilise le fichier «case.struct » et génère le fichier « case.inst » qui contient les configurations atomiques (1s2/2s2, 2p6 /, ...), les configurations de l'état de cœur sont précisées par un gaz inerte.

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

-x dstart : ce programme génère la densité de charge initiale par la superposition de densités atomiques générées par «lstart». L'information sera écrite dans le fichier «case.clmsum». Dans le cas des systèmes à spin polarisé, «x dstart » doit être appelé avec la commande -up(-dn) pour générer les fichiers « case.clmup(dn) » .

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

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

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

LAPW1 : construit l'Hamiltonien et calcule par diagonalisation les vecteurs propres et les valeurs propres et ainsi la bande de valence.

LAPW2 : calcule l'énergie de fermi et les densités de valence.

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

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

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

L'usage des différents programmes est présenté dans la figure II.3.

II.4.1 Détermination des propriétés: Une fois le calcul auto-cohérent(SCF) achevé, les propriétés de l'état fondamental (structure de bandes, densité d'état, densité de charges, propriétés optiques etc.) sont alors déterminées.

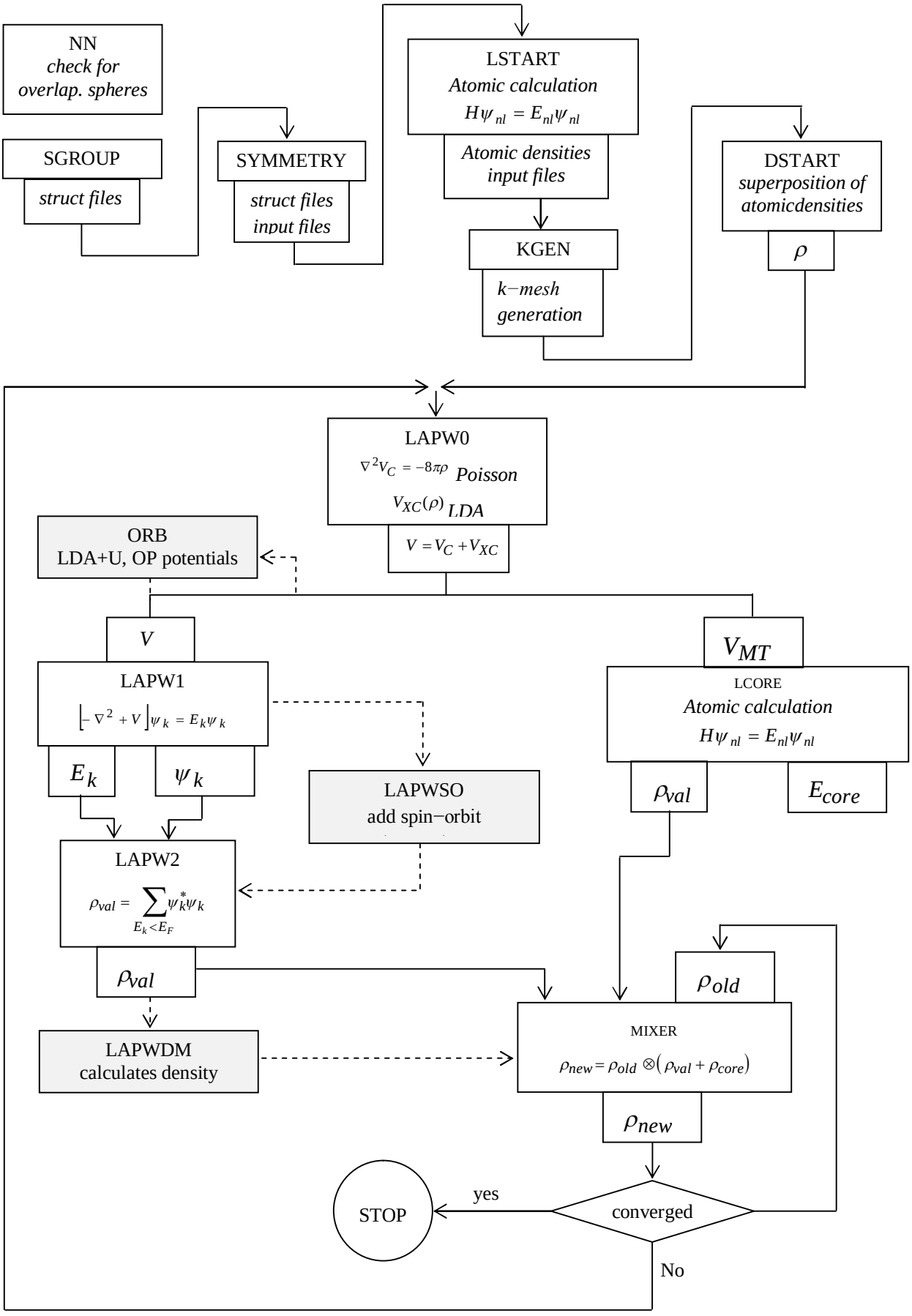


Figure II.3 - Organigramme des Programmes dans WIEN2k [50]

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1 Introduction:

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés physiques des composés pérovskites cubiques de type **AMnO3 (A=Ca, Sr, Ba)** qui sont à base du manganèse. Avant d'entamer le calcul de ces propriétés, il est nécessaire d'étudier les propriétés structurales de ces composés, telles que : le paramètre du réseau, le module de compressibilité et son dérivée, le volume de la maille élémentaire et l'énergie de l'état fondamental. Une fois l'état fondamental est déterminé, les propriétés électroniques comme la structure de bandes, la densité d'états DOS (totale et partielles) et la densité de charge pour ces composés, seront calculées ainsi que les propriétés magnétiques et enfin on va calculer en plus les propriétés optiques.

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implantée dans le code wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory : DFT).

Les approximations suivantes (LSDA, LSDA+U, GGA, GGA+U) sont utilisées pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation.

III.2 Détail du calcul :

Pour décrire les propriétés physiques des matériaux pérovskites il est indispensable de déterminer l'état fondamental c'est à dire l'énergie minimale du système. Donc pour cela, des calculs auto-cohérents sont effectués pour résoudre les équations de Kohn et Sham. Ces calculs dépendent essentiellement des paramètres suivants :

-Le produit entre le rayon Muffin-Tin $\boldsymbol{R_{mt}}$et le vecteur $\boldsymbol{K_{max}}$($\boldsymbol{R_{mt}} \times \boldsymbol{K_{max}}$, noté $\boldsymbol{RK_{max}}$),

Dans la totalité de nos calculs $\boldsymbol{RK_{max}} = \mathbf{7}$

-Le nombre de points k utilisé dans le présent travail, pour échantillonner la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque : Une grille de points $\boldsymbol{k}$ égal à 2000 qui correspond à une mesh de (12x12x12) est suffisante pour converger l'énergie totale.

-Les rayons des sphères Muffin-Tin $\boldsymbol{R_{mt}}$ ont été choisis de telle façon qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères Muffin-Tin. Les valeurs choisis dans nos calculs sont regroupés dans le tableau 3.1. Ces valeurs sont réduites de 5% dans l'étape d'optimisation des différentes structures.

		LSDA R_{mt}	LSDA+U R_{mt}	GGA R_{mt}	GGA+U R_{mt}
CaMnO3	**Ca**	**2.40**	**2.40**	**2.45**	**2.45**
	Mn	**1.80**	**1.80**	**1.85**	**1.85**
	O	**1.60**	**1.60**	**1.65**	**1.65**
BaMnO3	**Ba**	**2.50**	**2.50**	**2.50**	**2.50**
	Mn	**1.90**	**1.90**	**1.90**	**1.90**
	O	**1.65**	**1.65**	**1.70**	**1.70**
SrMnO3	**Sr**	**2.45**	**2.45**	**2.45**	**2.45**
	Mn	**1.85**	**1.85**	**1.85**	**1.85**
	O	**1.65**	**1.65**	**1.65**	**1.65**

Tableau III.1 - Les valeurs des R_{mt} utilisées dans nos calculs.

Les valeurs du terme d'Hubbard U et l'échange J introduites dans tous nos calculs pour BaMnO3 et CaMnO3 sont prisent des références [51], [52] on a pris les mêmes valeurs pour SrMnO3 (U=0.49 Ry, J=0.07 Ry).

III.3 Calcul des propriétés structurales:

Les propriétés structurales (paramètre de réseaux, compressibilité, la dérivée de la compressibilité) que nous allons calculer concernent la phase magnétique la plus stable. Donc il est nécessaire d'effectuer une étude sur la stabilité magnétique en utilisant une procédure commune au voisinage de l'équilibre, qui consiste à évaluer l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau de chaque configuration magnétique. Les résultats obtenus (énergie en fonction de volume) sont interpolés par une équation d'état de Murnaghan (EOS : Equation Of State) qui a comme formule 3.1 :

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

Où :

E_0 : L'énergie de l'état fondamental.

V_0 : est le volume à l'état fondamental.

Le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale $\boldsymbol{E(V)_{tot}}$ donnée par l'expression

Le module de compression B_0 est déterminé par la courbure d'une courbe qui a pour expression :

$$\boldsymbol{B_0 = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}} \qquad \textbf{III.2}$$

III.3.1 La stabilité magnétique:

L'étude des états magnétiques de ces matériaux nous oblige à augmenter le nombre d'atomes pour concevoir des structures massives afin de nous permettre d'étudier la stabilité magnétique, cette étape est nécessaire pour le reste du travail, elle consiste à déterminer les paramètres de l'état fondamental de ces composés dans plusieurs phases, l'état magnétique la plus stable de ces composés pérovskites AMnO3 (A= Ca, Ba, Sr) correspond à la phase qui a l'énergie la plus minimale. Pour cette raison on a procédé à une structure de 40 atomes (8 motifs ABO3 voir figure III.1) :c'est ce qui permet de voir plusieurs configurations. Pour cela on a fait une optimisation de l'énergie en fonction du volume de la structure étudié pour chaque configuration magnétique possible. Cette procédure permet de déterminer la stabilité magnétique pour trois phases :

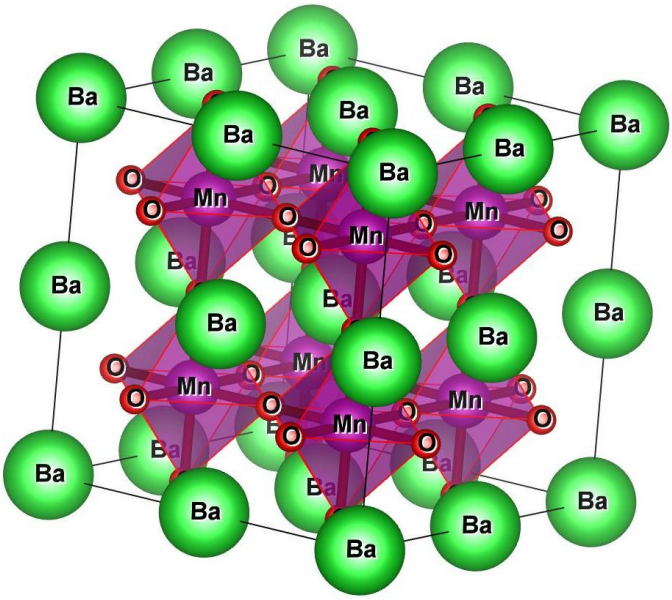


Figure III.1 - Supercellule de 8 motifs $BaMnO_3$.

III.3.1.1 La phase ferromagnétique (FM) :

La configuration d'orientation des spins magnétiques des atomes du métal de transition (B= Mn) est illustrée sur la figure III.2. Cette configuration a pour groupe d'espace: $\mathbf{221}(\boldsymbol{Pm\bar{3}m})$. Tous les moments magnétiques de spin dans cette phase sont orientés vers la direction des z.

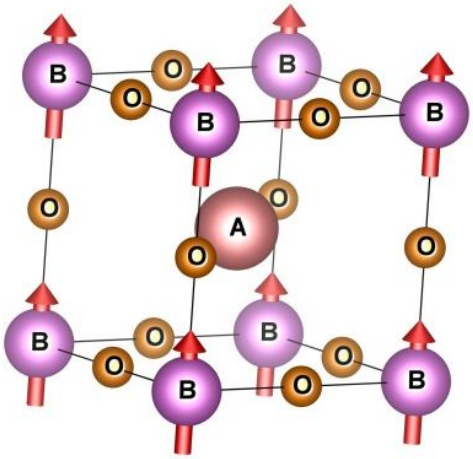


Figure III.2 - La configuration ferromagnétique FM.

III.3.1.2 La phase antiferromagnétique type A (A-AFM):

La configuration d'orientation des moments magnétiques de spin des atomes du métal de transition (**B= Mn**) pour cette phase est illustrée sur la figure III.3.

Les moments magnétiques des atomes Mn du plan (001) sont antiparallèles à ceux du plan opposé. Cette configuration a pour groupe d'espace : $\mathbf{123}(\boldsymbol{P_4/mmm})$**.**

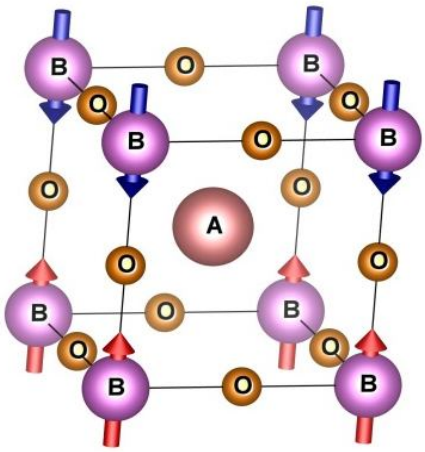


Figure III.3 - La configuration antiferromagnétique A-AFM

III.3.1.3 La phase antiferromagnétique type G (G-AFM):

La configuration d'orientation des spins magnétiques des atomes du métal de transition (**B= Mn**) est illustrée sur la figure III.4. Le moment magnétique de spin de chaque atome Mn est antiparallèle à celui de l'atome proche voisin. Cette configuration a pour groupe d'espace : **225** $\boldsymbol{Fm\bar{3}m}$

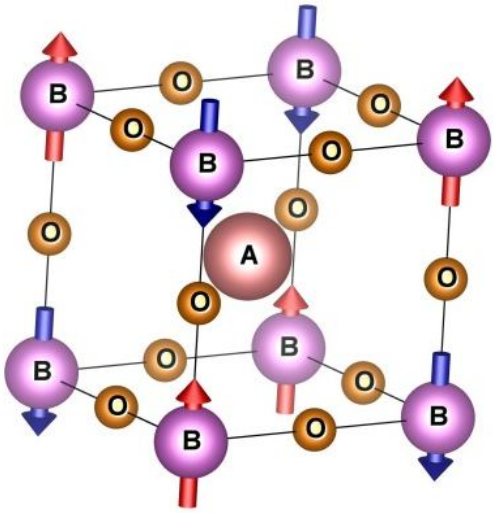


Figure III.4 - La configuration antiferromagnétique G-AFM

Nous avons vérifié la stabilité magnétique à travers l'ajustement de l'équation d'état de Murnaghan (EOS) de l'énergie totale en fonction du volume.

Les figures III.5 à III.16 représentent les énergies totales obtenues par rapport au volume en effectuant des calculs avec polarisation de spin dans les trois phases magnétiques en utilisant quatre méthodes d'approximation du potentiel d'échange et de corrélation (LSDA, LSDA+U, GGA, GGA+U). Les résultats concernant l'énergie de l'état fondamental sont regroupes dans le tableau III.2, ces énergies sont données pour un seul motif ABO_3 en Rydberg.

Le tableau III.3 présente les résultats obtenus relatifs aux paramètres structuraux tel que: le paramètre de maille élémentaire, la compressibilité et son dérivé, et ainsi d'autres résultats obtenus expérimentalement ou par d'autres travaux théoriques.

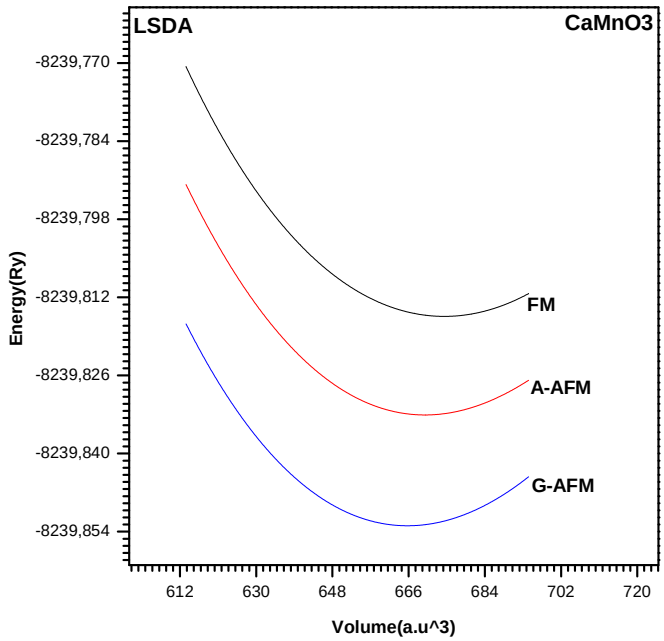


Figure III.5 - Variation de l'energie totale en fonction du volume

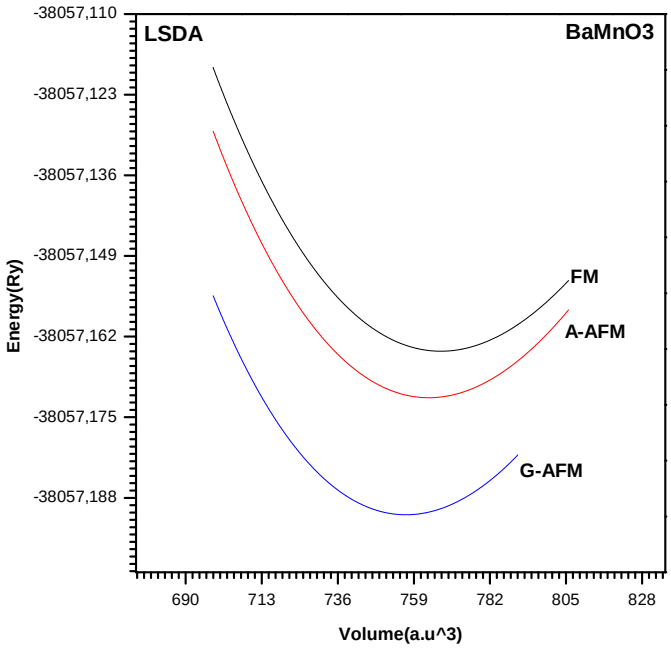


Figure III.6 - Variation de l'energie totale en fonction du volume

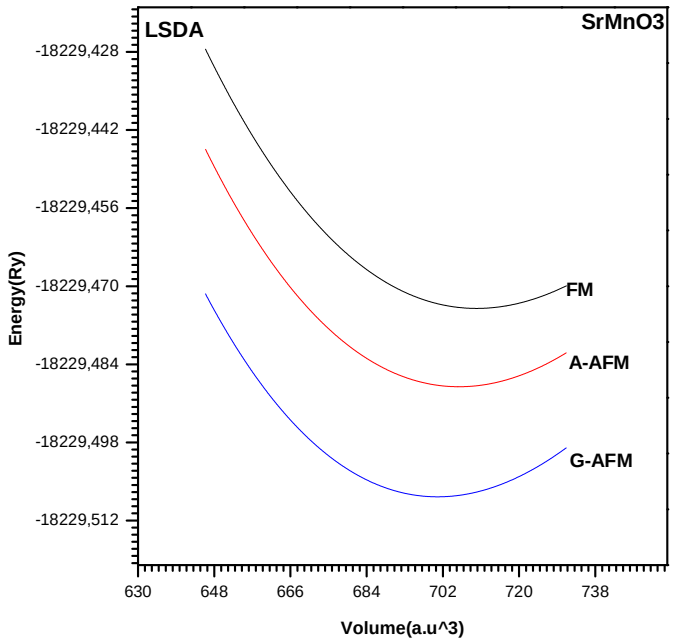


Figure III.7 - Variation de l'energie totale en fonction du volume

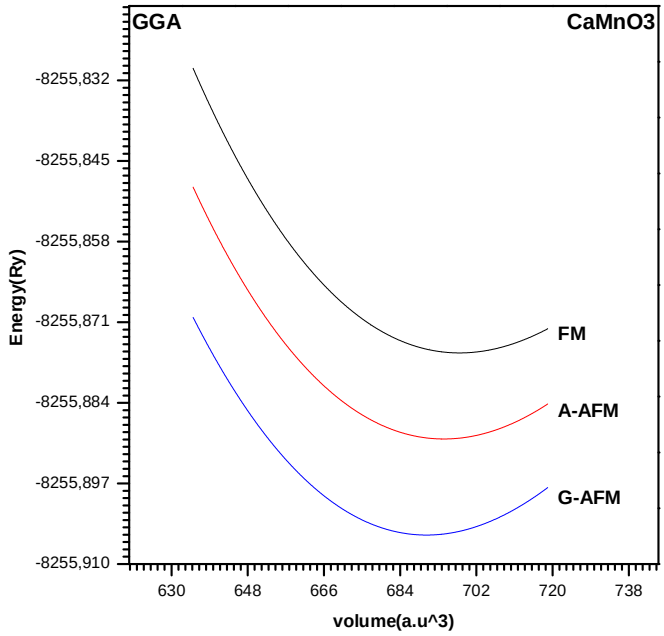


Figure III.8 - Variation de l'energie totale en fonction du volume

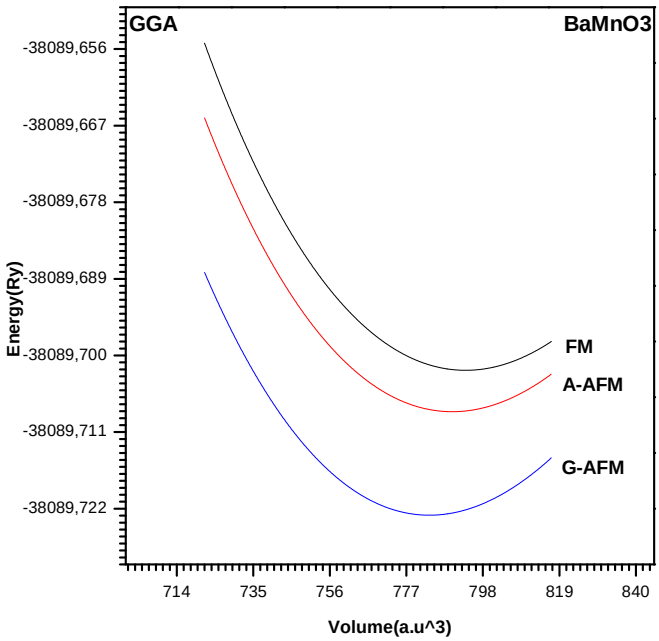


Figure III.9 - Variation de l'energie totale en fonction du volume

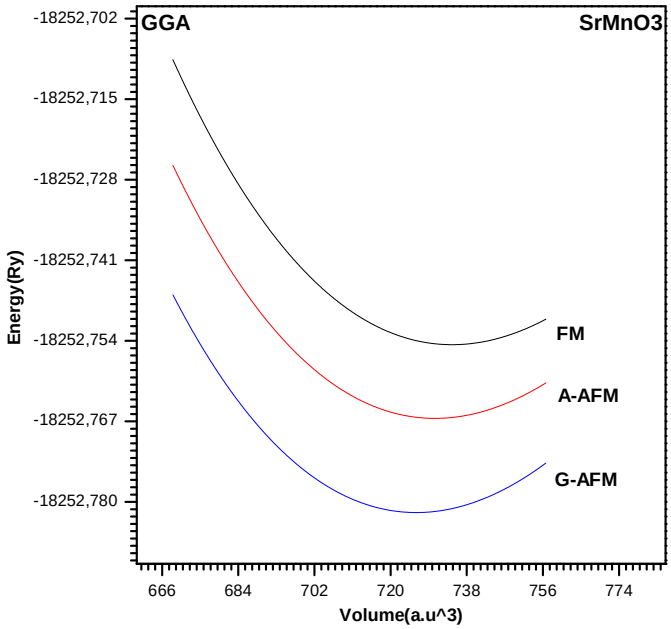


Figure III.10 - Variation de l'energie totale en fonction du volume

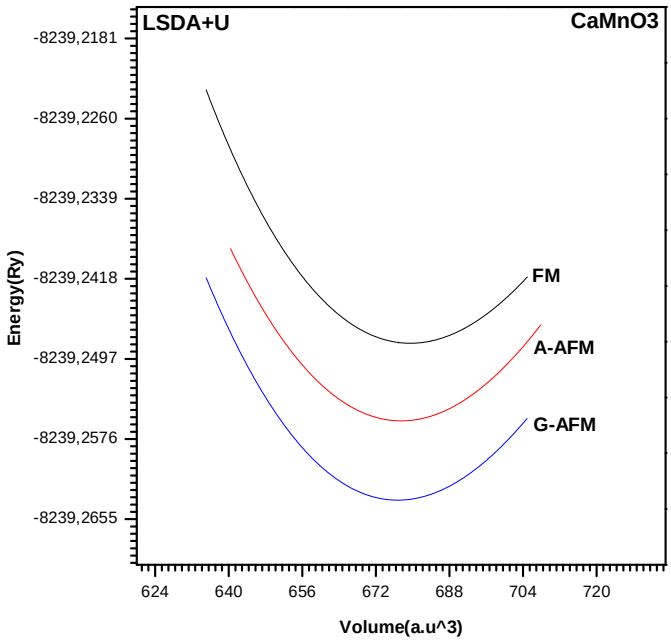


Figure III.11 - Variation de l'energie totale en fonction du volume

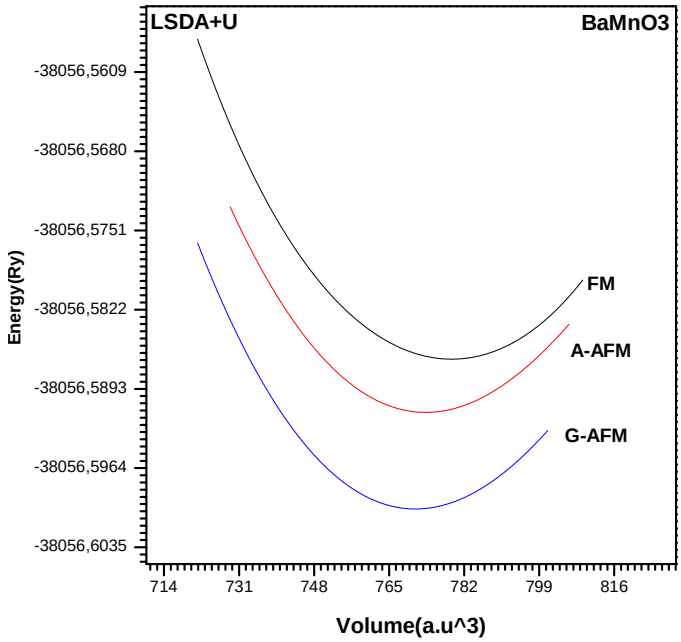


Figure III.12 - Variation de l'energie totale en fonction du volume

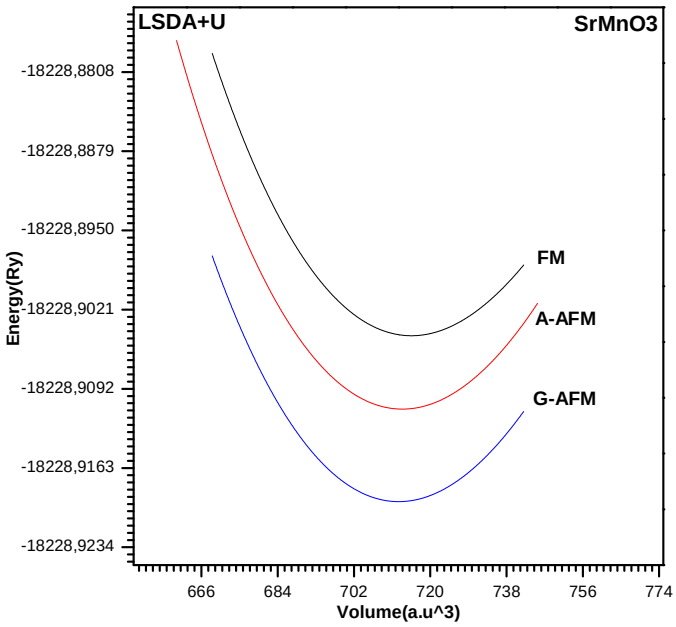


Figure III.13 - Variation de l'energie totale en fonction du volume

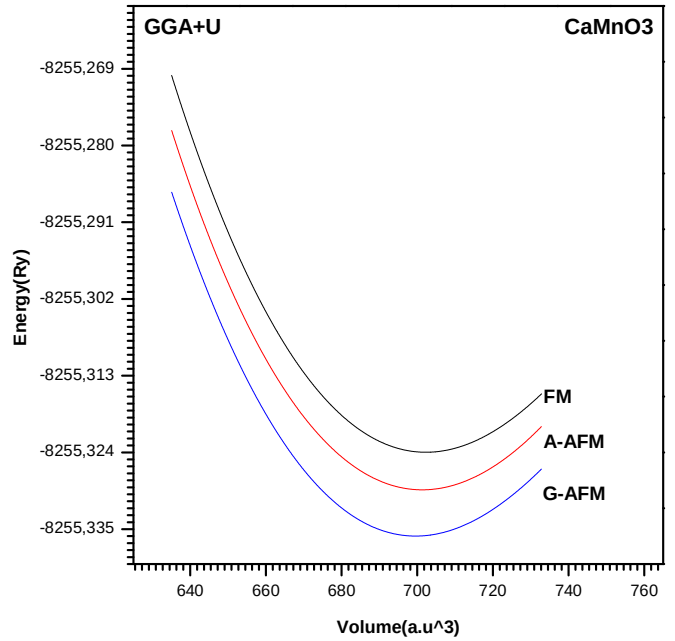


Figure III.14 - Variation de l'énergie totale en fonction du volume

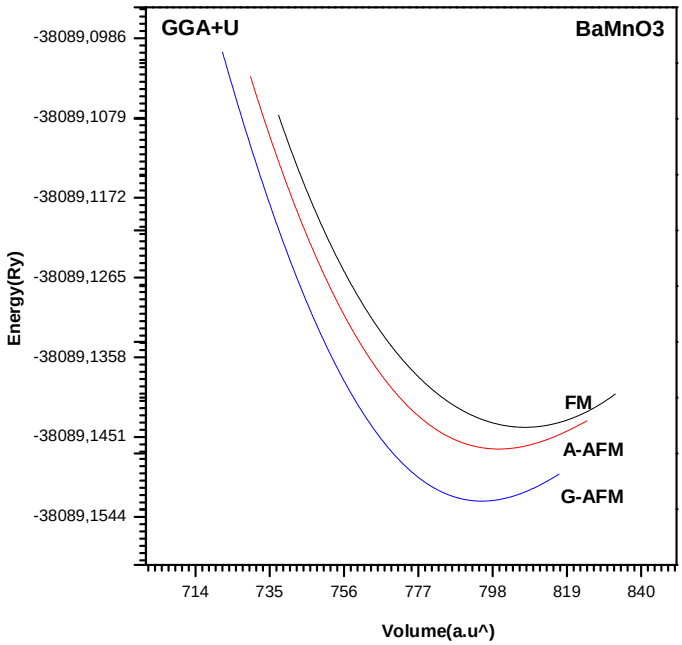


Figure III.15 - Variation de l'energie totale en fonction du volume

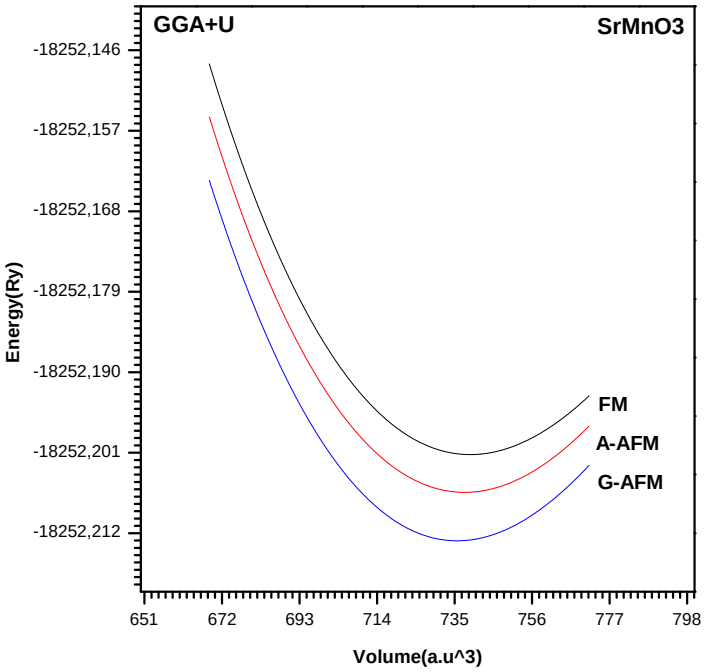


Figure III.16 - Variation de l'energie totale en fonction du volume

Nous avons constaté suite aux résultats obtenus, que les trois matériaux pérovskites : **$BaMnO_3$, $CaMnO_3$ et $SrMnO_3$,** sont stables dans la phase antiferromagnétique type G (G-AFM) vu que leurs énergies de l'état fondamental sont les plus minimales à cette phase. Il est clair que ces approximations nous donnent de bons résultats qui coïncident avec les études expérimentales **[53]**, **[54]**, **[55]**, pour prédire la phase magnétique la plus stable des trois composés étudiées AMnO3 (A=Ca, Ba, Sr).

		Energie Totale (Ry)		
		BaMnO3	**CaMnO3**	**SrMnO3**
LSDA	**FM**	**-19028,5821735**	**-4119,907695**	**-9114,737006**
	A-AFM	**-19028,5859245**	**-4119,9165295**	**-9114,744013**
	G-AFM	**-19028,595366**	**-4119,926478**	**-9114,7538785**
LSDA+U	**FM**	**-19028,2933915**	**-4119,6240700**	**-9114,452227**
	A-AFM	**-19028,2957045**	**-4119,62789**	**-9114,4555115**
	G-AFM	**-19028,300026**	**-4119,6317995**	**-9114,4596535**
GGA	**FM**	**-19044,851051**	**-4127,937974**	**-9126,377284**
	A-AFM	**-19044,8540355**	**-4127,944915**	**-9126,3832615**
	G-AFM	**-19044,861468**	**-4127,9526595**	**-9126,3908605**
GGA+U	**FM**	**-19044,5720455**	**-4127,661978**	**-9126,1006395**
	A-AFM	**-19044,573395**	**-4127,66468**	**-9126,103211**
	G-AFM	**-19044,576278**	**-4127,667991**	**-9126,1065155**

Tableau III.2 - Les énergies des états fondamental pour les configurations **FM, A-AFM, G-AFM** pour un seul motif ABO_3

D'après le tableau III.2 on remarque que les différences d'énergie entre les trois phases magnétiques a chaque approximation sont très faibles ($\Delta E<0.01Ry$), cela signifie que la transition d'une phase à l'autre est très possible sous certains conditions tel que la température, la pression ou le dopage. Une autre remarque liée au paramètre de réseau nous

permet de conclure que ce dernier est proportionnel au rayon atomique du métal alcalino-terreux r_{Ba}, r_{Ca}, r_{Sr}.

		BaMnO3	CaMnO3	SrMnO3
LSDA	$a(bohr)$	7,23195	6,92985	7,0499
	$B(GPa)$	201.0290	224.1700	212.7030
	$\grave{B}$	4.3157	4.4248	4.7459
LSDA+U	$a(bohr)$	7,2783	6,969	7,0892
	$B(GPa)$	193.1440	220.7219	210.5747
	$\grave{B}$	4.9331	4.6455	4.6933
GGA	$a(bohr)$	7,31645	7,01495	7,1335
	$B(GPa)$	182.0971	204.7548	194.9240
	$\grave{B}$	4.3053	3.6136	4.4898
GGA+U	$a(bohr)$	7,3565	7,04725	7,1659
	$B(GPa)$	180.1708	200.8702	194.7608
	$\grave{B}$	4.9532	4.5048	4.6834
Autres	$a(bohr)$	7.63[Exp[56], [57]]	7.05[Exp[58]]	7.19[Exp[59]], 7.18[Exp[57]] ,7.19[Exp[60]], 7.229[d]
	$B(GPa)$			
	$\grave{B}$			4.70[d]

Exp travail expérimental
d calcul VASP [61]

Tableau III.3 - Les paramètres structuraux a, B et $\grave{B}$

On remarque que les tous les approximations utilisés sous estiment les paramètres de réseaux mais les différences entre les paramètres calculés est expérimentaux sont faibles pour ceux obtenus par LSDA et LSDA+U (a_{exp}-a_{cal} < 0.4 Bohr pour BaMnO3, a_{exp}-a_{cal} < 0.13 Bohr pour CaMnO3, a_{exp}-a_{cal} < 0.15 pour SrMnO3) tandis que pour ceux obtenus par GGA et GGA+U sont proches de l'expérimental.

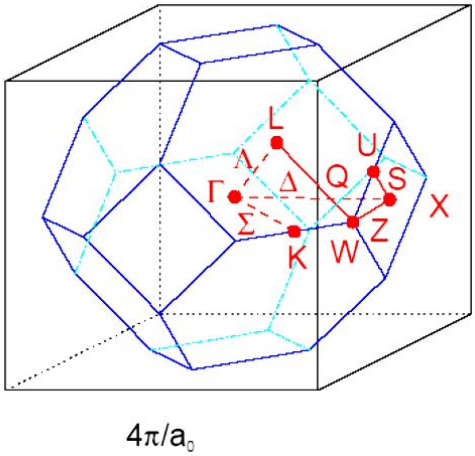
III.4 Les propriétés électroniques des pérovskites AMnO3 (A= Ba, Ca, Sr) :

Dans cette section nous décrivons comment il est possible de calculer quelques propriétés électroniques importantes. Cette importance réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et comprendre la nature de ces matériaux pour une exploitation optimale. Ces propriétés comprennent la structure de bande d'énergie, la densité d'état (DOS pour : Density Of States) et la densité de charge électroniques.

III.4.1 Structures de bandes d'énergie :

L'occupation énergétique des électrons dans un cristal ne pouvaient occuper que certains niveaux. Chaque, deux électrons appariés forment une bande d'énergie. Les niveaux de plus basse énergie (les énergies sont négatives) correspondent à des électrons fortement lies aux atomes dans le cristal, ces niveaux s'appellent aussi niveau de cœur, pour déplacer ces électrons, les arracher à l'atome, il faudra leur fournir une énergie suffisamment forte, par exemple en envoyant des photons X.

Une représentation de ces bandes d'énergie dans l'espace réciproque qui donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde E(k). Cette représentation des relations $\boldsymbol{E(k)}$ ne peut être effectuée intégralement dans un espace à trois dimensions. Une représentation incomplète mais qui permet d'apprécier pleinement les propriétés de la structure de bandes est souvent effectuée en portant $\boldsymbol{E_n(k)}$ pour des k le long d'axes particuliers du réseau réciproque. Les axes choisis préférentiellement sont des axes de symétrie de la première zone de Brillouin figure III.16.



$\Gamma = \frac{2\pi}{a_0}[0,0,0]$ $\quad U = \frac{2\pi}{a_0}[1,\frac{1}{4},\frac{1}{4}]$

$X = \frac{2\pi}{a_0}[1,0,0]$ $\quad W = \frac{2\pi}{a_0}[1,\frac{1}{2},0]$

$L = \frac{2\pi}{a_0}[\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}]$ $\quad K = \frac{2\pi}{a_0}[\frac{3}{4},\frac{3}{4},0]$

$\Delta = \frac{2\pi}{a_0}[\xi,0,0].$ $\quad 0 \leq \xi \leq 1$

$\Lambda = \frac{2\pi}{a_0}[\xi,\xi,\xi].$ $\quad 0 \leq \xi \leq \frac{1}{2}$

$\Sigma = \frac{2\pi}{a_0}[\xi,\xi,0].$ $\quad 0 \leq \xi \leq \frac{3}{4}$

$Z = \frac{2\pi}{a_0}[1,\xi,0].$ $\quad 0 \leq \xi \leq \frac{1}{2}$

$Q = \frac{2\pi}{a_0}[1-\xi,\frac{1}{2},\xi].$ $\quad 0 \leq \xi \leq \frac{1}{2}$

$S = \frac{2\pi}{a_0}[1,\xi,\xi].$ $\quad 0 \leq \xi \leq \frac{1}{4}$

Figure III.17 - La première zone de Brillouin et les directions de haute symétrie.

L'occupation des différents états d'énergie par les électrons suit la distribution de Fermi-Dirac. Il existe une énergie caractéristique, le **niveau de Fermi**, qui fixe, lorsque le matériau est à une température de zéro Kelvin, le niveau d'énergie jusqu'où on trouve les électrons, c'est-à-dire le niveau d'énergie du plus haut niveau occupé. Le niveau de Fermi représente le potentiel chimique du système. Son positionnement dans le diagramme des bandes d'énergie est relié à la façon dont les bandes sont occupées.

- Dans les **conducteurs**, le niveau de Fermi est dans une bande permise qui est dans ce cas la bande de conduction. Les électrons peuvent alors se déplacer dans le système électronique, et donc circuler d'atomes en atomes.
- Dans les **isolants** et les **semi-conducteurs**, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite qui sépare les bandes de valence et de conduction.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. On distingue deux types de gap :

- **Gap direct :** le minimum de la bande de conduction possède le même vecteur k que le maximum de la bande de valence.
- **Gap indirect :** le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont en des points différents de l'espace réciproque.

Nous avons calculé les structures de bandes des matériaux pérovskites **AMnO3 (A= Ba, Ca, Sr)** le long des axes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant les approches suivants LSDA, LSDA+U, GGA, GGA+U et mBJ dans la phase G-AFM.

Dans la phase antiferromagnétique les structures de bandes relatives aux spins up sont identiques à celles qui ont été obtenues pour les spins down. Seules les structures de bandes pour un des spins sont représentées.

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (III.18 à III.20) :

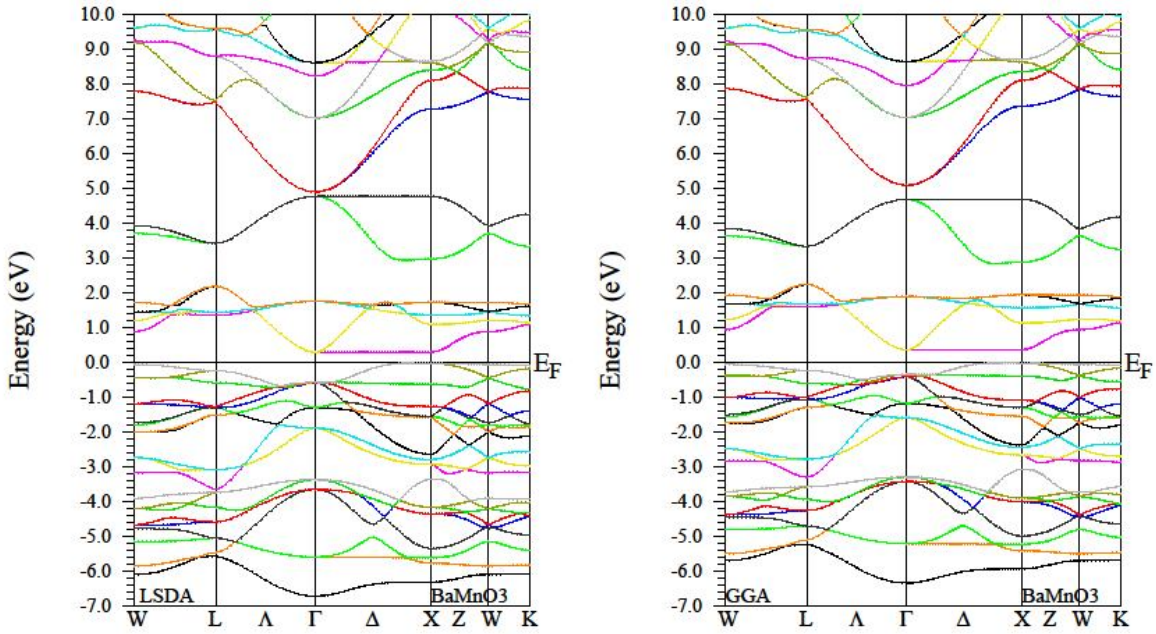
Nous regroupons les valeurs et la nature du gap pour chaque composé dans le tableau III.5

	BaMnO3	CaMnO3	SrMnO3
LSDA	**Indirect : Γ-X : 0.313**	**Indirect : Γ-X : 0.457**	**Indirect : Γ-X : 0.400**
LSDA+U	**Direct : Γ-Γ : 0.782**	**Direct : Γ-Γ : 1.140**	**Direct : Γ-Γ: 0.957**
GGA	**Indirect : Γ-X : 0.371**	**Indirect : Γ-X : 0.533**	**Indirect : Γ-X : 0.475**
GGA+U	**Direct : Γ-Γ : 0.754**	**Direct : Γ-Γ : 0.968**	**Direct : Γ-Γ: 0.826**
mBJ	**Direct : Γ-Γ : 1.355**	**Direct : Γ-Γ : 1.957**	**Direct : Γ-Γ: 1.686**
Autres		**0.70[a], 1.55[b]**	

acalcul CASTEP [62]
bExperimental à T ambiante[63]

Tabeau III.5 - Les énergies des bandes interdites et leurs natures (gap) en eV

Dans la phase antiferromagnétique les structures de bandes relatives aux spins up sont identiques à celles qui ont été obtenues pour les spins down. Seules les structures de bandes pour un des spins sont représentées.



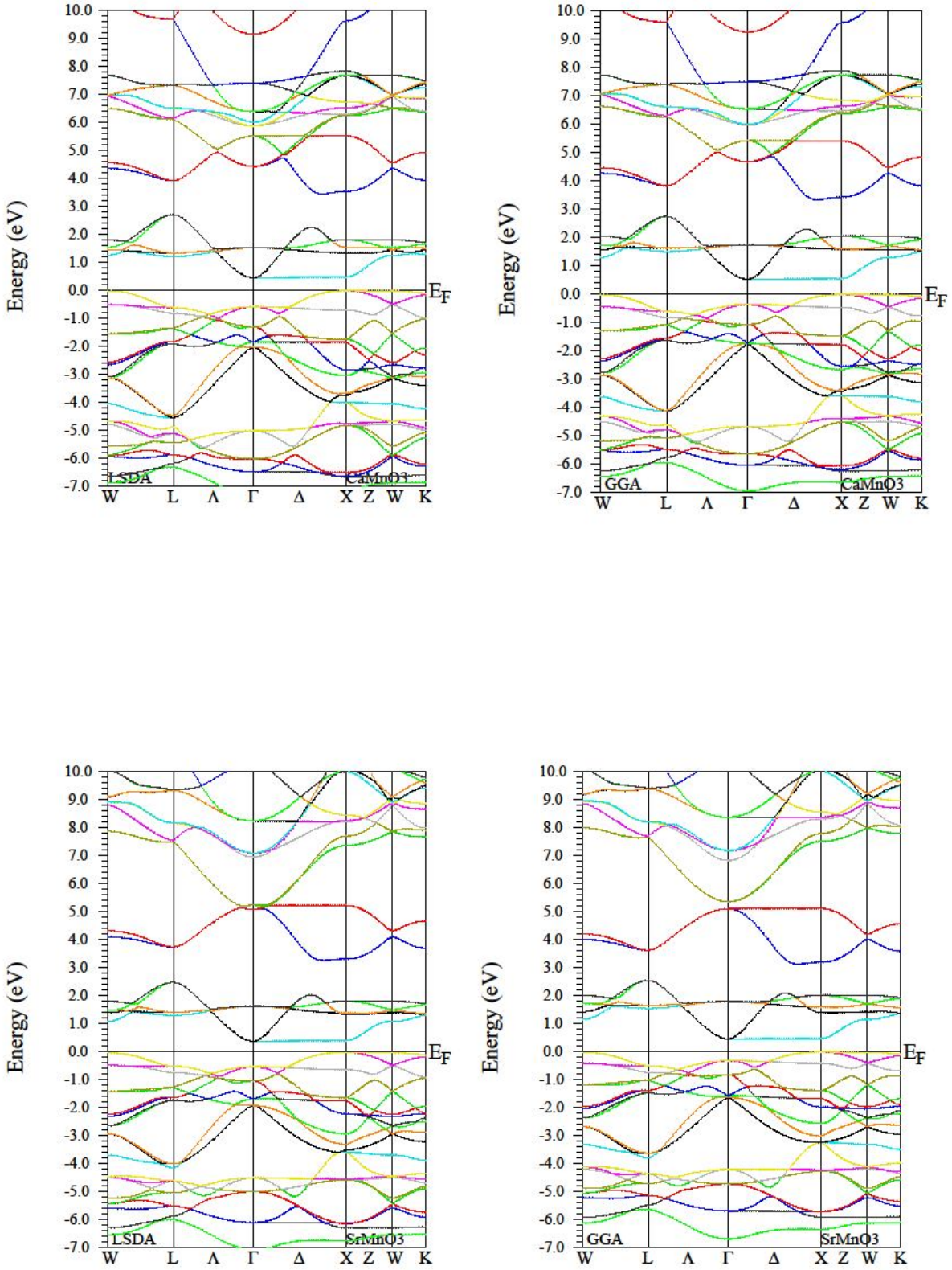
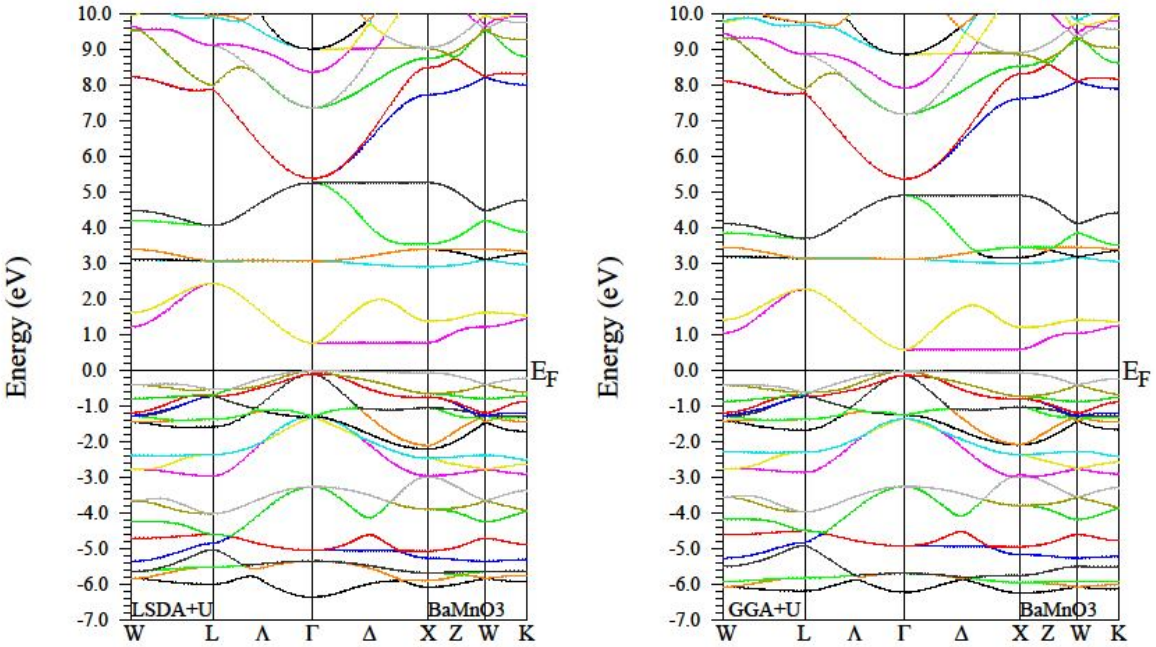


Figure III.18 - Structures de bandes des pérovskites **AMnO3 (A= Ba, Ca, Sr)** par LSDA et GGA

On constate que les allures des courbes de dispersion sont très similaires dans les deux calculs avec seulement un léger déplacement de quelques bandes pour LSDA et GGA pour les trois matériaux les figures (III.18).

Les structures étudiées sont des isolants (à 0k) puisque les bandes de valence sont complètement remplié pour la raison que le niveau de fermi est situé au maximum de ces bandes. Et elles sont à gap indirect puisque le maximum de la bande de valence (BV) est situé sur le segment [**Γ**-**X**] et assez proche de X tandis que le minimum de la bande de conduction (BC) se trouve en **Γ** pour BaMnO3 même chose pour CaMnO3 et SrMnO3 sauf que le maximum de la bande de valence se trouve en **X**.

En employant les deux approches LSDA+U et GGA+U, les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (III.19).



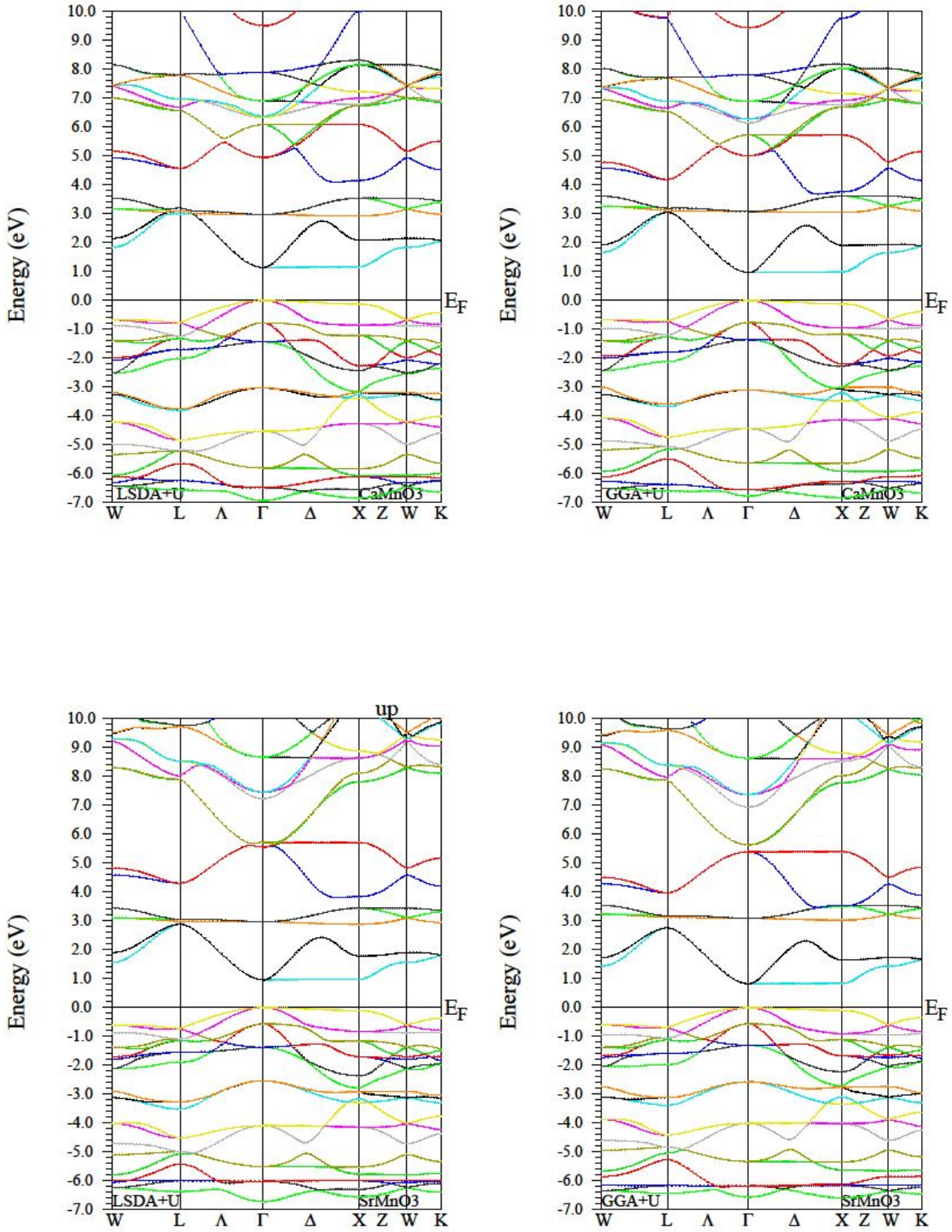


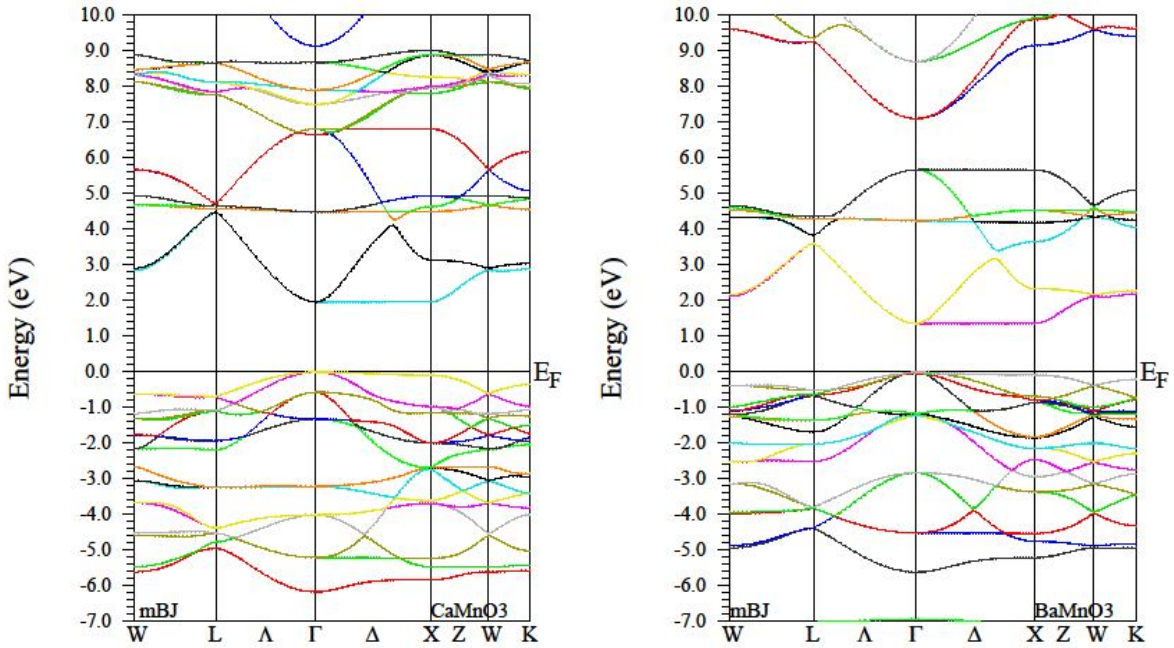
Figure III.19 - Structures de bandes des pérovskites **AMnO3 (A= Ba, Ca, Sr)** par LSDA+U et GGA+U

A partir de ces figures, on remarque que le maximum de la bande de valence (BV) est situé au point de haute symétrie **Γ**, et le minimum de la bande de conduction (BC) se trouve au niveau **Γ**. Il s'agit bien des matériaux à gap direct avec un léger éclatement de la bande interdite.

Rappelons dans ce contexte que les deux approximations LDA et GGA généralement sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci revient principalement parce qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Pour éviter ce déficit ; Becke-Johnson construisent une nouvelle forme de la fonctionnelle de densité. Cette forme contient des améliorations sur le potentiel d'échange et de corrélation, et fournit un meilleur gap d'énergie et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du gap. Cette approximation est dite l'approximation « modified Becke-Johnson » (mBJ)

Afin de surmonter ce fameux handicap (gap d'énergie sous-estimé) on a utilisé l'approximation (mBJ) pour le calcul de la structure de bandes des composés **AMnO3 (A= Ba, Ca, Sr)**.

Nos résultats sont représentés dans les figures (III.20). On remarque une amélioration des valeurs des gaps par rapport à celles calculées par la LDA/LDA+U et la GGA/GGA+U.



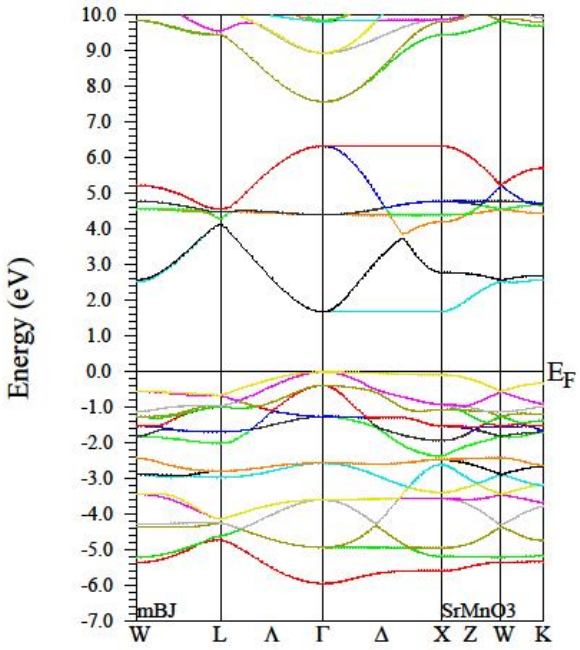


Figure III.20 - Structures de bandes des pérovskites **AMnO3 (A= Ba, Ca, Sr)** par mBJ

III.4.2 La densité d'état (DOS) :

On définit une densité d'états (DOS) par la fonction $\boldsymbol{N(E)}$, telle que $\boldsymbol{N(E)dE}$ soit le nombre d'états d'énergie compris entre les énergies $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{E + dE}$. C'est une grandeur physique très importante car elle permet d'obtenir le nombre d'états compris dans un intervalle d'énergie donné et comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. Elle permet aussi de connaitre la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquence le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. La plupart propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états.

Nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles des composés pérovskites AMnO3(A= Ba, Ca, Sr) dans la phase antiferromagnétique G (G-AFM) en utilisant le paramètre de maille optimisé lors des calculs des propriétés structurales et à l'aide des approximations LSDA, LSDA+U, GGA, GGA+U et mBJ.

Les densités d'états totales(DOS) et partielles (PDOS) du AMnO3 (A= Ba, Ca, Sr), en fonction de l'énergie en eV, sont représentées dans les figures (III.21 à III.27). Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

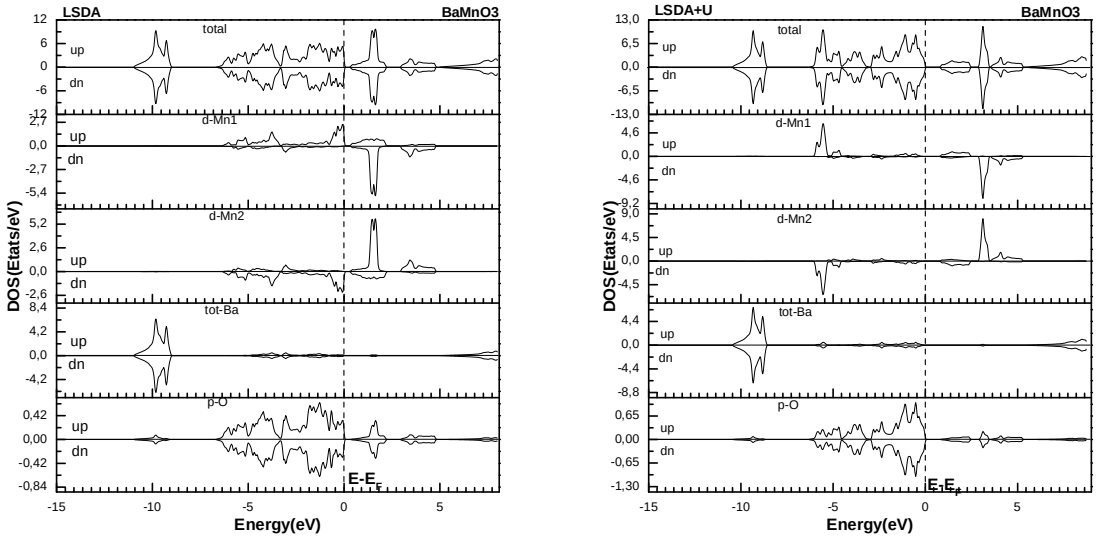


Figure III.21 - Densité d'état du BaMnO3 calculée par LSDA et LSDA+U

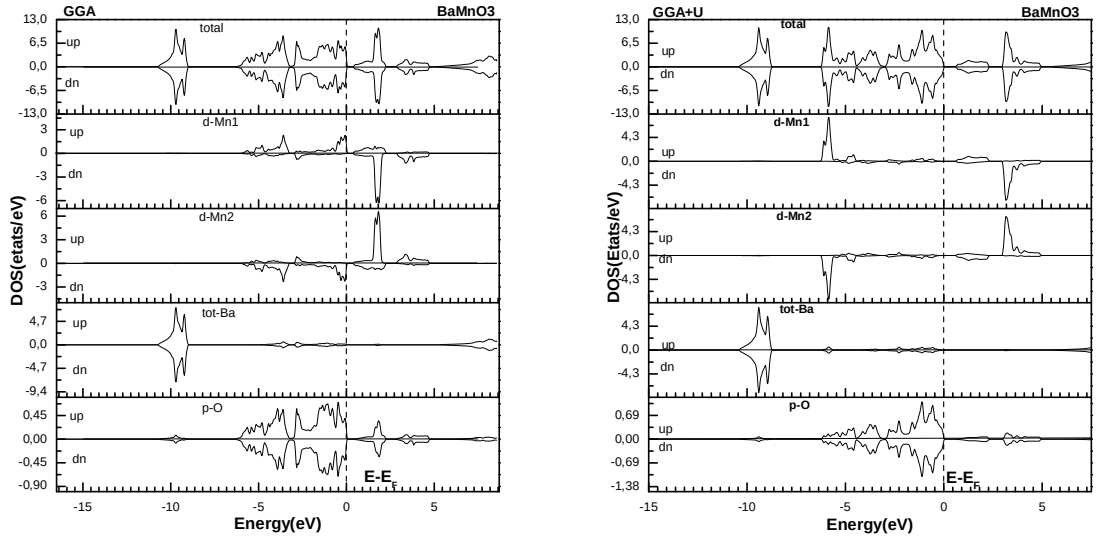


Figure III.22 - Densité d'état du BaMnO3 calculée par GGA et GGA+U

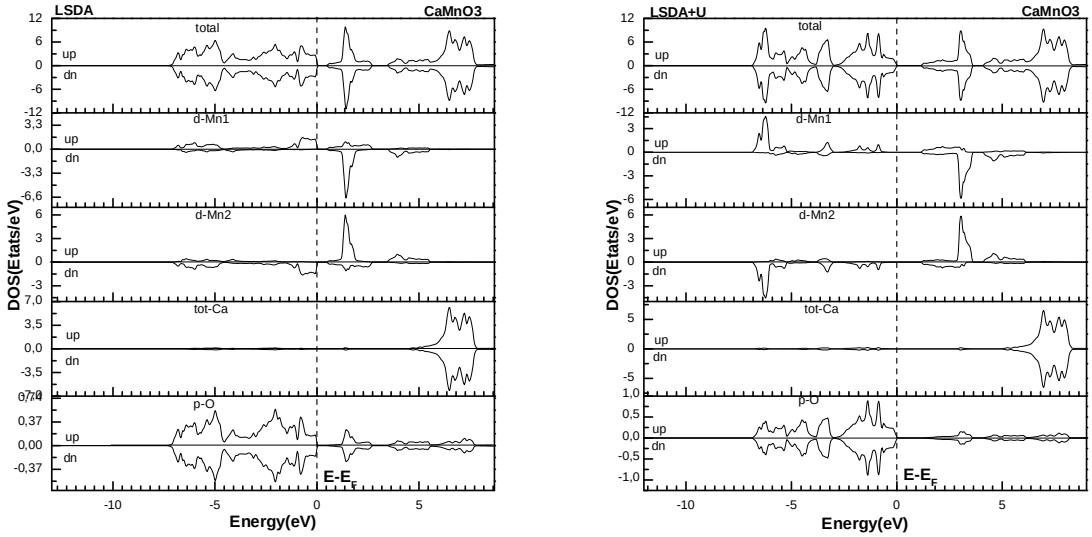


Figure III.23 - Densité d'état du CaMnO3 calculée par LSDA et LSDA+U

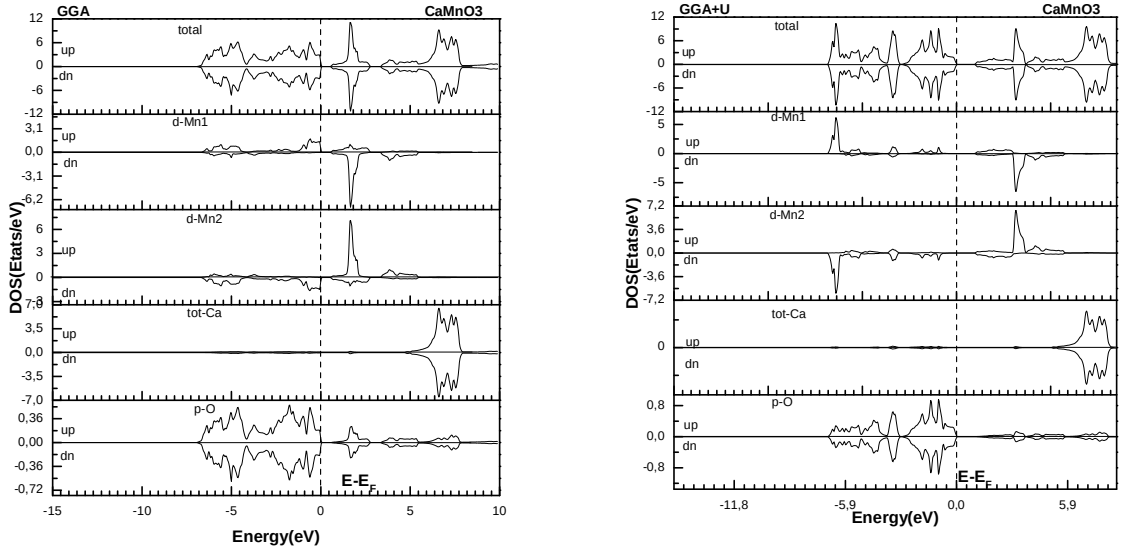


Figure III.24 - Densité d'état du CaMnO3 calculée par LSDA et LSDA+U

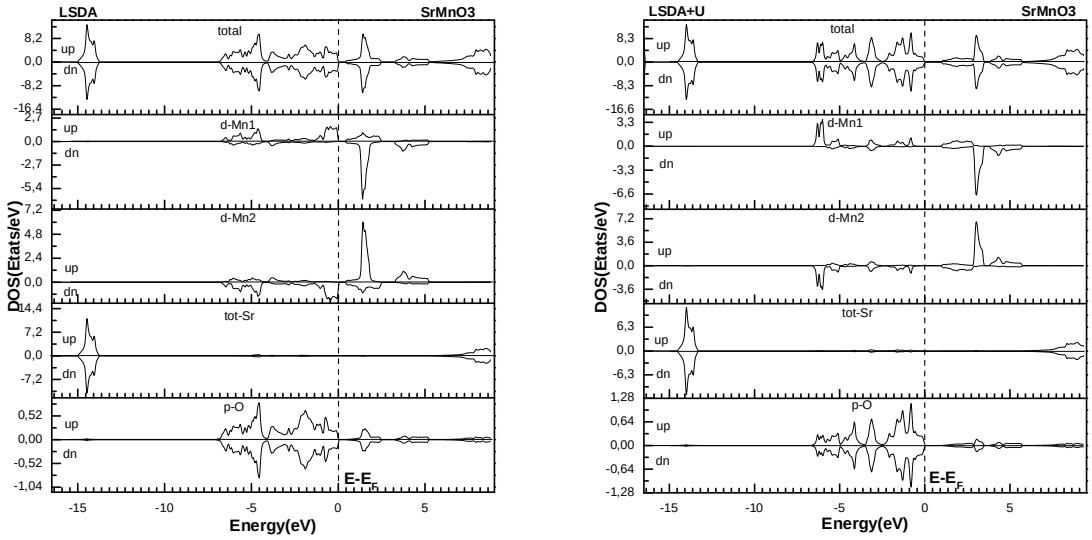


Figure III.25 - Densité d'état du SrMnO3 calculée par LSDA et LSDA+U

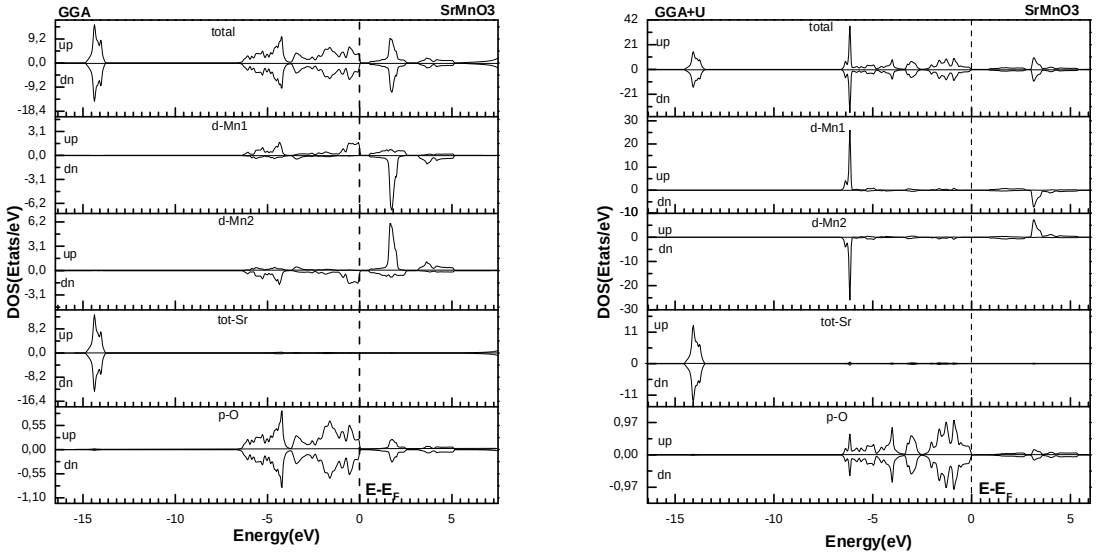


Figure III.26 - Densité d'état du SrMnO3 par GGA et GGA+U

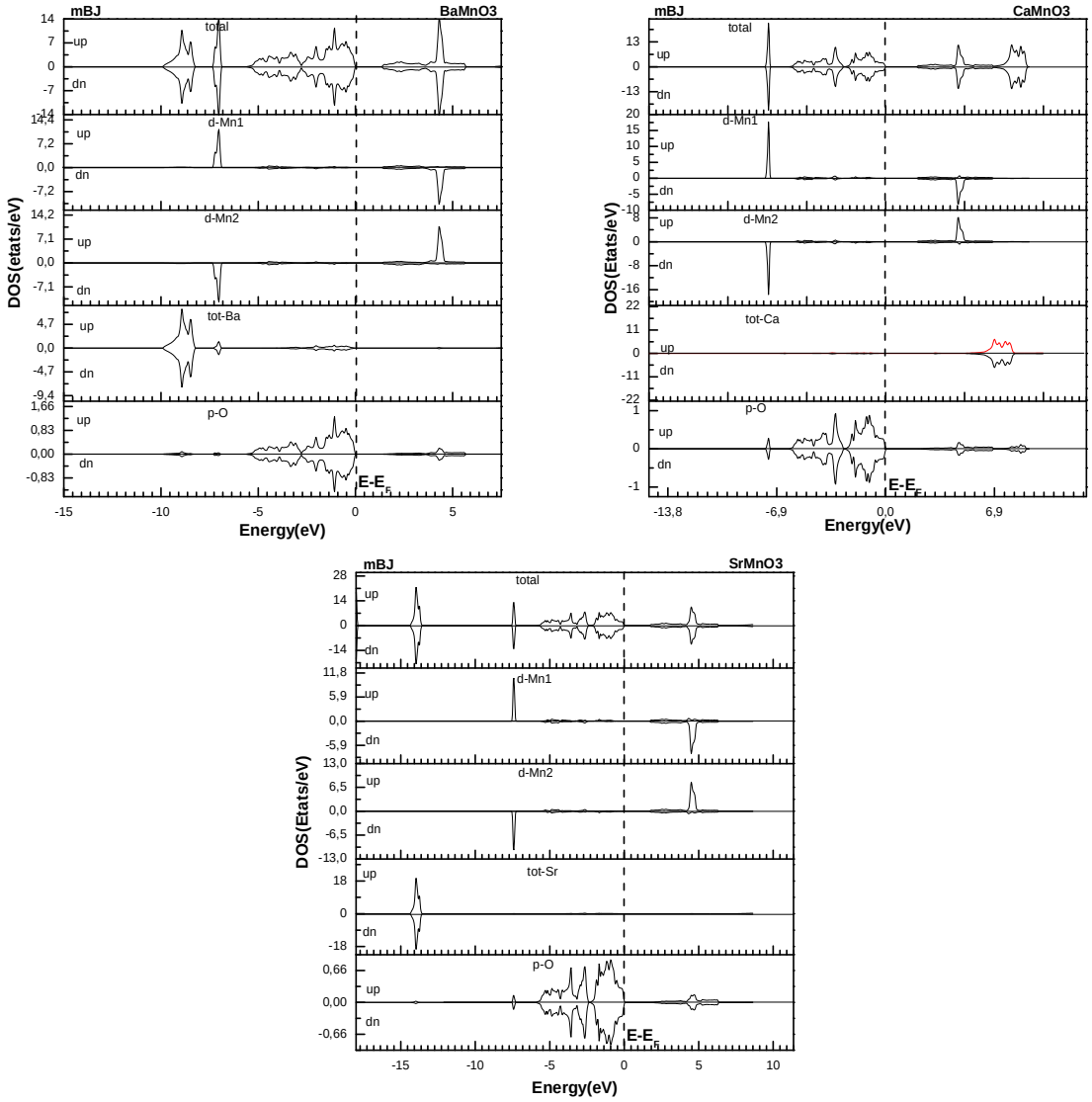


Figure III.27 - Densité d'état du BaMnO3, CaMnO3, SrMnO3 par mBJ

D'après ces figures on remarque que le profil de la densité d'états de ces composés est similaire au voisinage du niveau de fermi, avec de légères différences qualitatives peuvent être tirées.

On peut discuter les résultats obtenus pour les trois composés comme suit :

i) Une région profonde, pour BaMnO3 et SrMnO3. Cette région est dominée principalement par la contribution des états de Ba pour BaMnO3 et Sr Pour la structure SrMnO3.

ii) La seconde région, c'est la bande de valence située au-dessous du niveau de fermi. On note pour cette structure que la contribution des bandes est principalement dominées par les orbitales 3d de l'atome Mn et 2p de l'atome O.

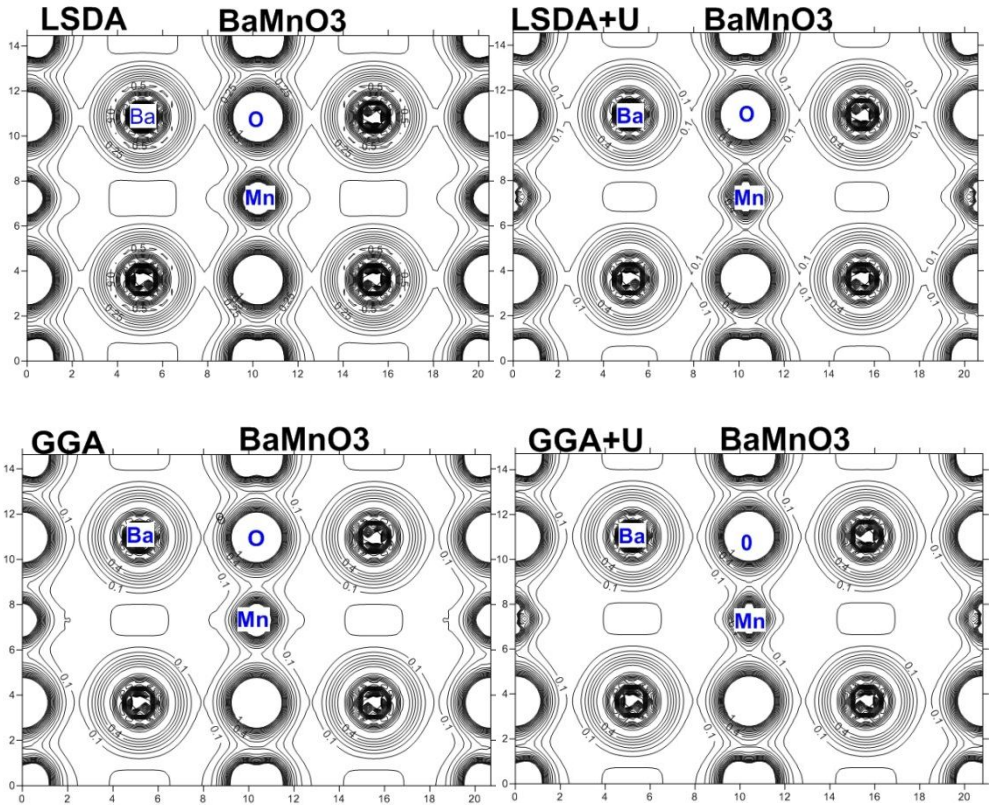
iii) La troisième région, c'est la bande de conduction au-dessus du niveau de fermi, il est clair qu'elle est principalement dominée par les orbitales 3d de l'atome Mn pour les deux composés BaMnO3 et SrMnO3 tandis que pour CaMnO3 cette région et dominée par 3d de l'atome Mn et les états de l'atome Ca.

Des pics apparus dans le calcul DFT+U aux orbitales 3d de l'atome Mn et 2p de l'atome O avec un léger éclatement du gap.

III.4.3 La densité de charge électronique :

La densité de charge fournit les informations sur le transfert de charges et par conséquent sur la nature ionique ou covalente des liaisons. Elle est présentée dans un plan ou bien selon une direction.

Ainsi, pour étudier la nature du caractère des liaisons des trois composés BaMnO3, CaMnO3 et SrMnO3, nous avons calculé la densité des charges totale sous forme de contour iso-énergétique situé dans le plan (110) en utilisant les approximation LSDA, LSDA+U, GGA, GGA+U et mBJ. A cause de similitudes entre les résultats obtenus pour les spins up et les spins down, nous avons représenté les résultats pour les spins up (voir les figures III.27 à III.29).



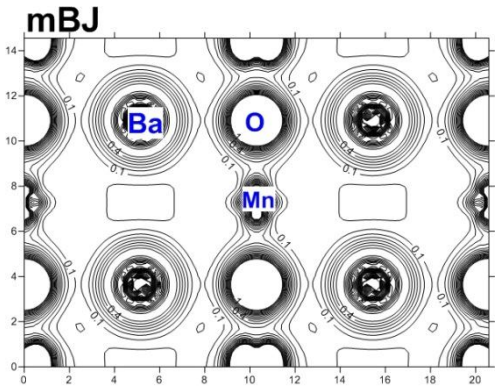


Figure III.27- Densités de charge du perovskite cubique BaMnO3

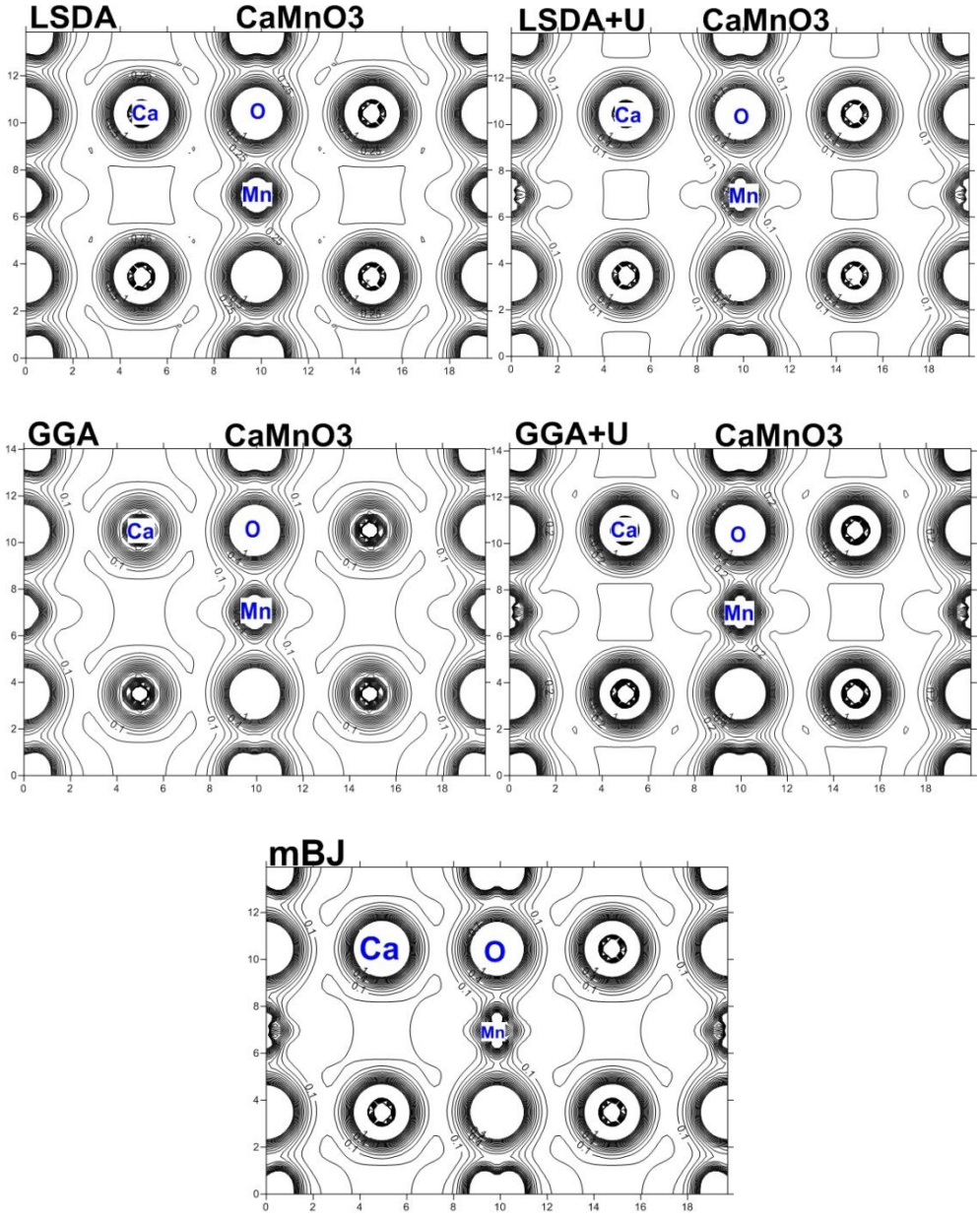


Figure III.28 - Densités de charge du perovskite cubique CaMnO3

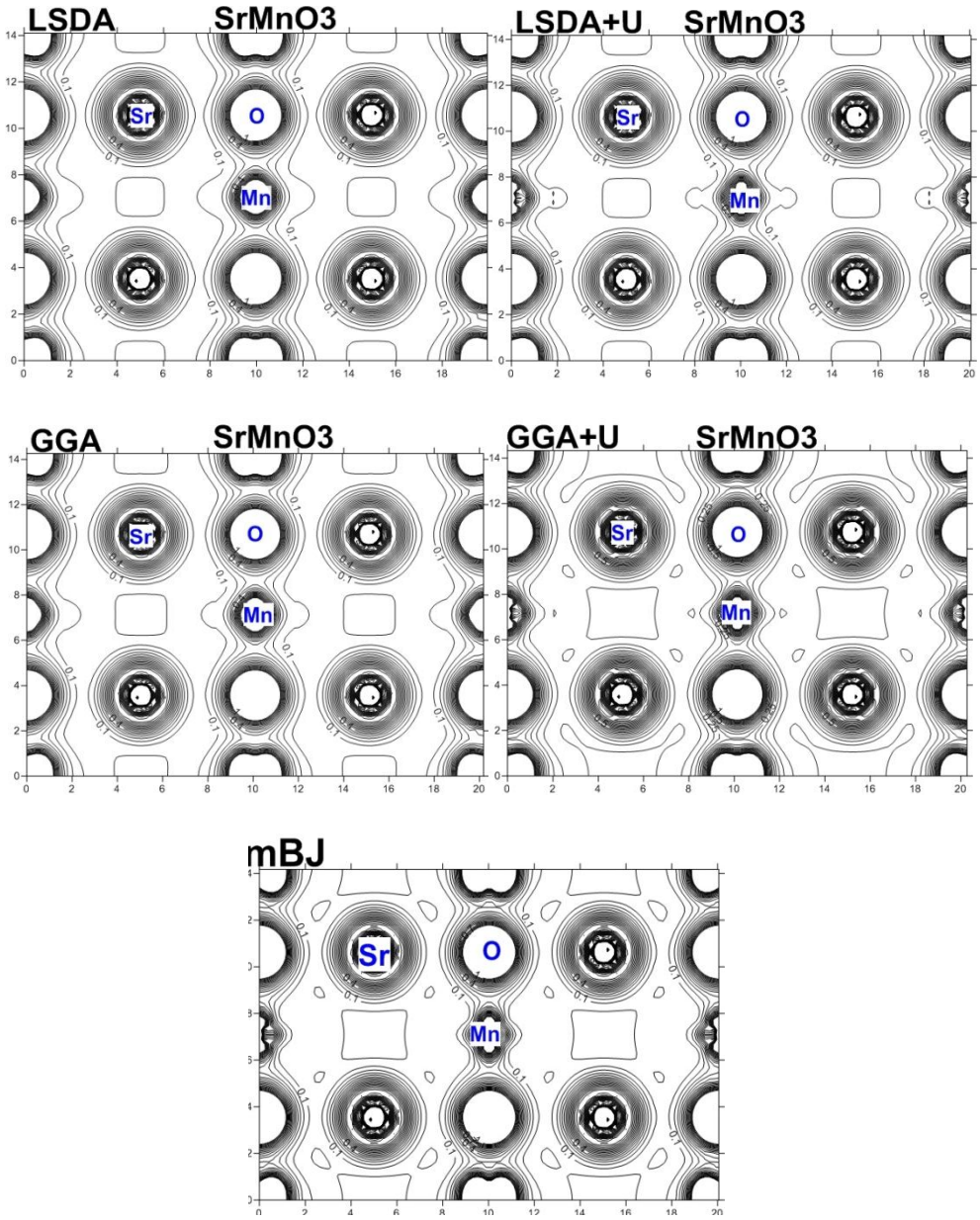


Figure III.29 - Densités de charge du perovskite cubique SrMnO3

La carte de la densité de charge est un outil complémentaire qui réalise une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié. Les contours de la densité de charge aident aussi à comprendre les caractéristiques de liaisons.

Il est évident qu'il existe une hybridation entre certaines bandes de l'atome O avec celles de bandes Mn, et ainsi le transfert de charge indique le caractère covalent qui est prédominant dans les liaisons chimiques Mn-O. La répartition de charge autour de l'atome Sr indique que la liaison entre O et Sr est ionique. Les résultats sont accord avec l'analyse de DOS.

III.5 Les propriétés magnétiques :

Nous avons calculé les moments magnétiques des matériaux pérovskites AMnO3 (A= Ba, Ca, Sr) dans la phase G-AFM en utilisant les approximations LSDA, LSDA+U, GGA, GGA+U et mBJ. Le moment total dans cette phase est nul donc on s'intéresse au moment total de l'atome Mn.

Nous présentons dans le tableau III.6 suivant les différents résultats concernant le moment total de l'atome Mn pour les diffèrent approches et pour chaque matériau.

	$M_{Mn}(\mu_B)$ *in* BaMnO3	$M_{Mn}(\mu_B)$ *in* CaMnO3	$M_{Mn}(\mu_B)$ *in* SrMnO3
LSDA	**2.247**	**2.251**	**2.259**
LSDA+U	**2.719**	**2.589**	**2.638**
GGA	**2.348**	**2.331**	**2.335**
GGA+U	**2.750**	**2.613**	**2.659**
mBJ	**2.682**	**2.576**	**2.598**
Autres		**2.55**[c]	**2.6**[b]**,2.47**[a]

[a] d'autres calculs VASP
[b] travail experimental [57]
[c] calcul mean field model [64]

Tableau III.6 - Les moments magnétiques trouvés par nos calculs de l'atome Mn.

On remarque également que les résultats obtenus par DFT+U donnent des valeurs plus élevées que toutes les approches utilisés, ce là dit qu'on introduisant le potentiel de Hubbard on a pu corriger les résultats obtenus par LSDA et GGA et on a confirmé-en utilisant l'approximation mBJ- que le moment magnétique du Mn dans le matériau SrMnO3 est très proche de l'expérimental. Les valeurs des moments sont représentés sur le tableau ci-dessus, cette approximation est très importante et efficace pour prédire les moments magnétiques des pérovskites manganites.

III.6 Les propriétés optiques :

Après avoir calculé la structure de bande Nous allons étudier les propriétés optiques d'un solide, au sens large du terme, c'est à dire les propriétés dues à l'interaction d'un solide avec une onde électromagnétique de fréquence variable.

●Les équations de Maxwell :

Les équations de Maxwell décrivent la propagation des ondes électromagnétiques dans la matière – et dans le vide –, en présence de sources de rayonnement, à l'aide de 4 champs :
– loi de Maxwell-Faraday :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \qquad \textbf{III.2}$$

– loi de Maxwell-Ampère :

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \qquad \textbf{III.3}$$

– loi de Gauss (électricité) :

$$\vec{\nabla}.\vec{D} = \rho \qquad \textbf{III.4}$$

-loi de Gauss (magnétisme) :

$$\vec{\nabla}.\vec{B} = 0 \qquad \textbf{III.5}$$

Où $\vec{E}$et $\vec{B}$sont les champs électrique et magnétique, $\vec{D}$(encore nommé déplacement électrique) et $\vec{H}$sont les inductions électrique et magnétique. ρ et $\vec{J}$ sont respectivement les densités de charge et de courant présentes dans le milieu matériel.
Les propriétés optiques sont calculées dans la gamme [0-13.6] eV, en utilisant une correction du scissor (l'opérateur ciseau) qui est un décalage (shift) constant de l'énergie pour les états de conductions et choisi pour porter la valeur du gap vers la valeur expérimentale, puisque nous n'avons pas des valeurs expérimentales, les gaps obtenus par la méthode mBJ sont pris pour cette correction.

III.6.1 La fonction diélectrique :

La propriété de base et la plus importante dans le calcul d'optique est la fonction diélectrique. Cette propriété traduit la réponse des électrons d'un solide à un rayonnement électromagnétique, et peut être décrite macroscopiquement une fonction

complexe $\boldsymbol{\varepsilon(k,\omega)}$, qui relie le vecteur champ électrique $\overrightarrow{\boldsymbol{E}}$ et l'induction électrique $\overrightarrow{\boldsymbol{D}}$ dans le solide.

$$\overrightarrow{\boldsymbol{D}}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{\omega})\overrightarrow{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{\omega}) \qquad \textbf{III.6}$$

$\boldsymbol{\varepsilon(\omega)}$ **:** est la fonction diélectrique complexe

$$\boldsymbol{\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} \qquad \textbf{III.7}$$

La partie imaginaire $\boldsymbol{\varepsilon_2}$traduit l'absorption du matériau, tandis que la partie réelle $\boldsymbol{\varepsilon_1}$ est liée à la polarisation du milieu.

Les résultats obtenus par les approches LSDA, LSDA+U, GGA, GGA+U, et mBJ sont illustrés sur les figures III.30 à III.32. On peut noter que les formes générales des courbes pour les composés AMnO3 (A= Ba, Ca, Sr) sont assez similaires. Si on compare les allures obtenus par LSDA et GGA il y a une grande similitude Ceci, est dû à la similitude de leurs structures de bandes et même pour les deux autres approches LSDA+U et GGA+U donnent des résultats similaires avec un léger décalage par rapport a la méthode mBJ, ce décalage et au niveau des amplitudes. En générale l'évolution de la fonction diélectrique (partie réelle et imaginaire) des matériaux AMnO3 (A= Ba, Ca, Sr) à la même forme, c'est-à-dire on a presque les mêmes point critiques obtenus par les différent approches. Malheureusement, à notre connaissance il n'existe pas encore de valeurs expérimentales avec lesquelles on peut comparer. Pour cela la méthode mBJ est considérée proche de l'expérimentale.

Une petite analyse des pics et des points critiques contribuant à la fonction diélectrique est indispensable pour de nombreuses applications. Les premiers pics E_0 qui correspond à la transition directe, avec les valeurs énergétiques (1.3, 1.9, 1.6) eV pour les trois composés (Ba, Ca, Sr) MnO_3, C'est le gap direct en Γ par l'approche DFT+U et mBJ, et la transition indirect (X-Γ) par l'approche DFT. Les contributions des interbandes entre les pics, E_1 (1.7, 3.1, 2.7) eV et E_2(2.5, 3.5, 3.2) eV pour les trois composés (Ba, Ca, Sr) MnO_3 représentent des transitions entre la dernière bande de valence et la première bande de conduction. Aussi les pics E_i correspondent à des pics bien localisés qui montrent la contribution des orbitale s, p.

Revenons à la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ les tableaux suivants (III.7 et III.8) regroupent les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ et les pics principaux de $\varepsilon_1(\omega)$ pour les matériaux (Ba, Ca, Sr) MnO3 par les différents approximations.

	BaMnO3	CaMnO3	SrMnO3
LSDA	**9.2**	**7.0**	**7.4**
LSDA+U	**7.5**	**5.5**	**5.9**
GGA	**9.0**	**6.8**	**7.3**
GGA+U	**7.5**	**5.5**	**5.9**
mBJ	**6.0**	**4.5**	**4.9**

Tableau III.7 – Les valeurs de **$\varepsilon_1(\omega)$** à fréquence nulle

La constante diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ est inversement proportionnelle à Eg, suivant le modèle de Penn [65] donné par l'expression suivante :

$$\boldsymbol{\varepsilon_1(0) \approx 1 + (\frac{\hbar\omega_p}{E_g})^2} \qquad \textbf{III.8}$$

Une valeur faible du gap produit une valeur importante de $\varepsilon_1(0)$ ce qui est en accord avec nos résultats obtenus par les différentes approximations.

	BaMnO3		CaMnO3		SrMnO3	
	Energie	**$\varepsilon_1(\omega)$**	**Energie**	**$\varepsilon_1(\omega)$**	**Energie(eV)**	**$\varepsilon_1(\omega)$**
LSDA	**1.9**	**12.7**	**3.3**	**16.5**	**3.0**	**15.1**
LSDA+U	**1.5**	**11.0**	**2.9**	**10.0**	**2.4**	**10.1**
GGA	**1.7**	**12.8**	**3.3**	**13.6**	**2.5**	**11.7**
GGA+U	**1.6**	**11.7**	**2.9**	**10.0**	**2.4**	**10.1**
mBJ	**1.5**	**8.4**	**2.7**	**7.7**	**2.2**	**7.9**

Tableau III.8 – Les valeurs des pics principaux de **$\varepsilon_1(\omega)$** et leurs énergies correspondantes.

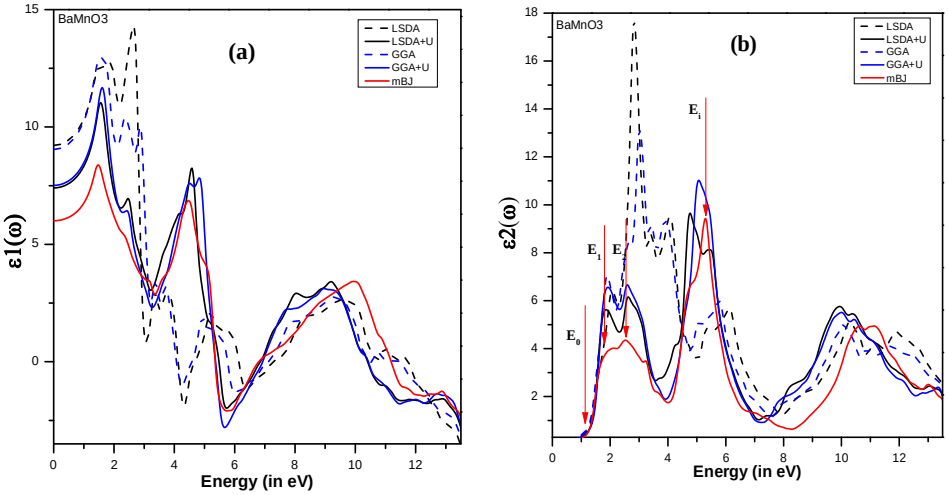


Figure III.30 - La fonction diélectrique de la pérovskite BaMnO3 :**a**) Re(ε), **b**) Im(ε).

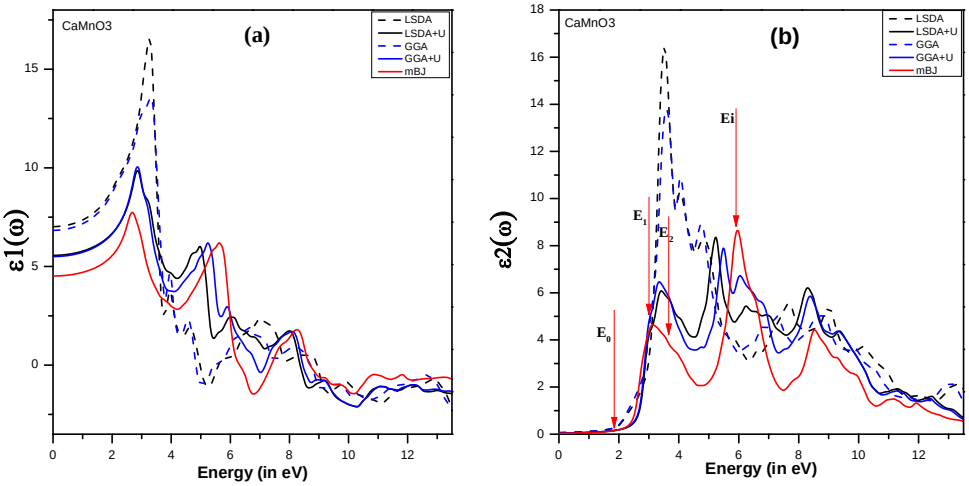


Figure III.31 - La fonction diélectrique de la pérovskite CaMnO3 :**a**) Re(ε), **b**) Im(ε).

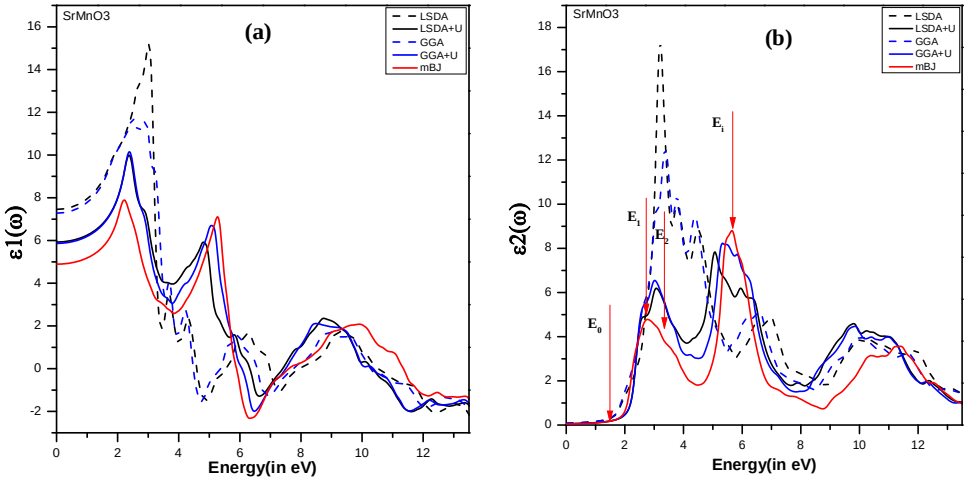


Figure III.32 - La fonction diélectrique de la pérovskite SrMnO3 :**a**) Re(ε), **b**) Im(ε).

III.6.2 L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction d'un matériau est habituellement rencontré sous sa forme réelle. Néanmoins, on peut le rencontrer sous sa forme complexe.

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \qquad \textbf{III.9}$$

Avec *N* l'indice de réfraction complexe, n l'indice de réfraction réel, k le coefficient d'extinction du matériau.

L'indice de réfraction caractérise la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans le matériau et est directement relié à la valeur du diélectrique du matériau.

Le coefficient d'extinction d'un matériau, est une mesure qui caractérise la capacité du matériau à absorber une onde électromagnétique à une longueur d'onde particulière. Les grandeurs$n(\omega)$et$k(\omega)$sont définies par les relations suivantes :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{III.10}$$

$$k(\omega) = \left\{ -\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{III.11}$$

Pour es faibles fréquences ($\omega \approx 0$) la relation 3.4 devient :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon}(0) \qquad \textbf{III.12}$$

Nous montrons dans les figures III.33 à III.35 Les courbes de variations de l'indice de réfraction et le facteur d'extinction des composés pérovskites AMnO3 (A= Ba, Ca, Sr). Le tableau III.7 regroupe les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$.

	BaMnO3	**CaMnO3**	**SrMnO3**
LSDA	**3.04**	**2.65**	**2.73**
LSDA+U	**2.72**	**2.36**	**2.43**
GGA	**3.01**	**2.61**	**2.70**
GGA+U	**2.74**	**2.34**	**2.42**
mBJ	**2.45**	**2.13**	**2.21**

Tableau III.7 - Les indices de réfraction statique *n(0)* calculés pour les composés AMnO3 (A= Ba, Ca, Sr).

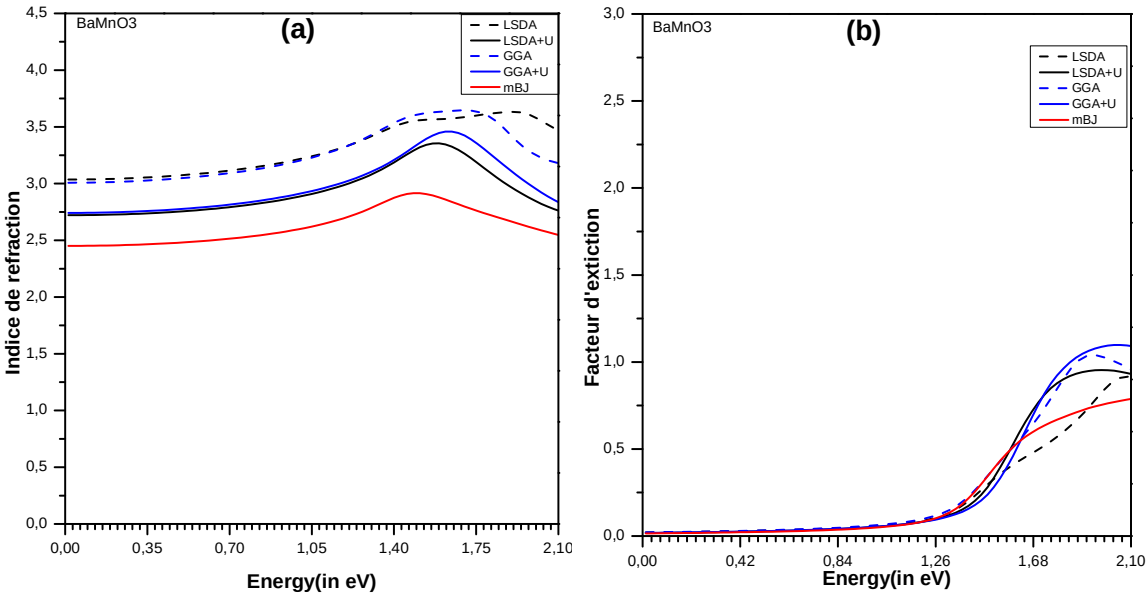


Figure III.33 - L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour BaMnO3: **a**)indice de réfraction, **b**) facteur d'extinction.

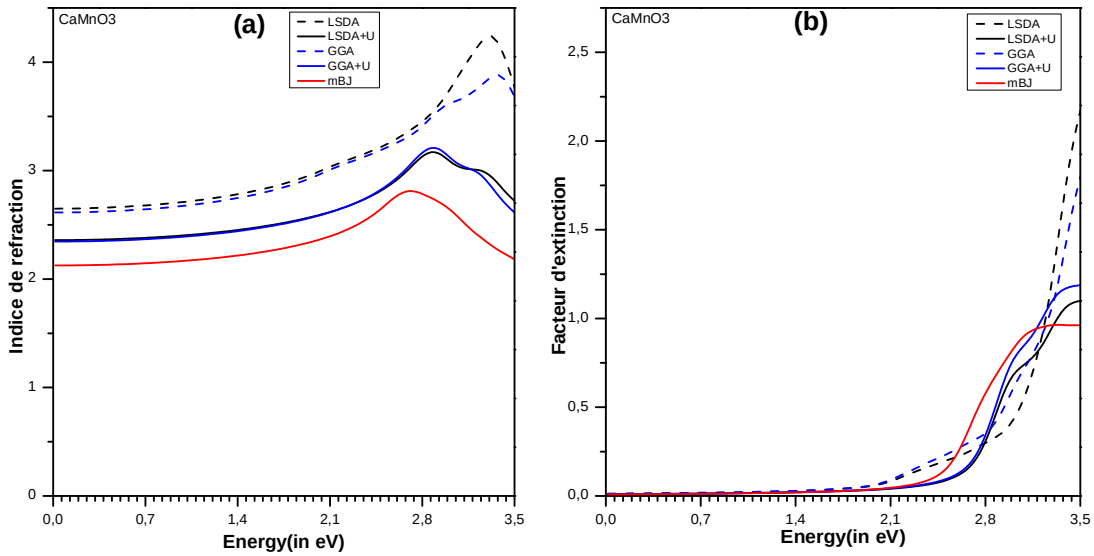


Figure III.34 - L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour CaMnO3: **a**)indice de réfraction, **b**) facteur d'extinction.

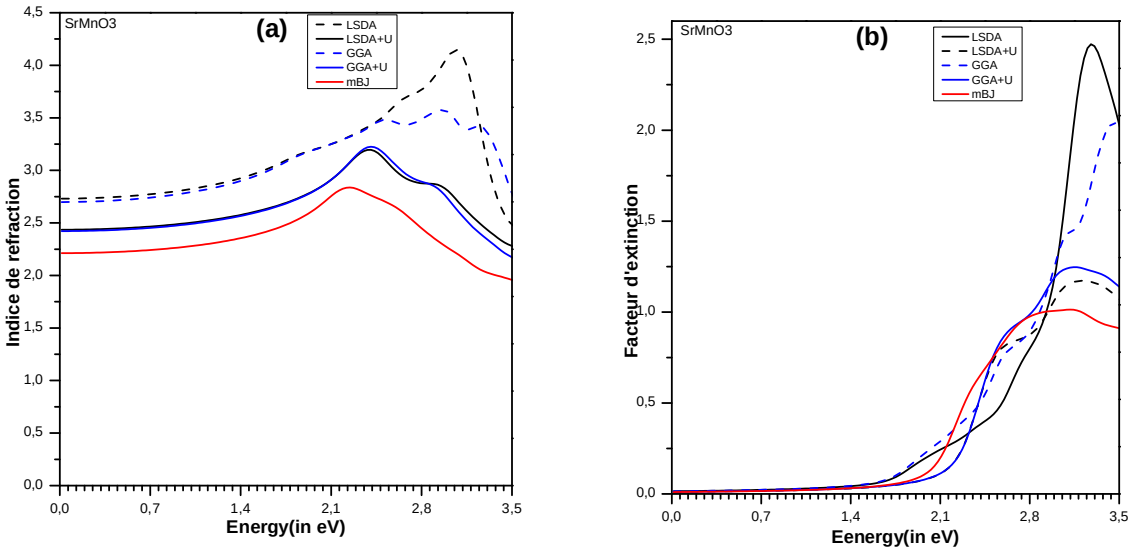


Figure III.35 - L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour SrMnO3: **a**)indice de réfraction, **b**) facteur d'extinction.

III.6.3 Le Coefficient d'Absorption :

Une fois l'interface passée, le flux de photons se propage dans le solide et décroit suivant une loi exponentielle proportionnellement à la distance parcourue x, décrite par :

$$\emptyset(x) = \emptyset_0 . e^{-\alpha(\lambda).x} \qquad \textbf{III.13}$$

Le coefficient d'absorption $\alpha\ (\omega\ )$dépend de la partie imaginaire, de l'indice de réfraction complexe $k(\omega\ )$:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \qquad \textbf{III.14}$$

Les spectres d'absorption sont montrés dans les figures III.36 Le seuil d'absorption commence à : E1=1.3 eV pour BaMnO3, E2=1.9 pour CaMnO3 et à E3=1.7 pour SrMnO3. Ces seuils représentent la transition des électrons du maximum de la bande de valence qui est pleine au minimum à la bande de conduction qui est vide. Cela est connu sous le nom du seuil d'absorption fondamental. Les longueurs d'ondes qui correspondent à ces seuils d'absorption sont λ1=954nm pour le matériau BaMnO3, λ2=652nm pour le matériau CaMnO3 et λ3=729nm pour le matériau SrMnO3.

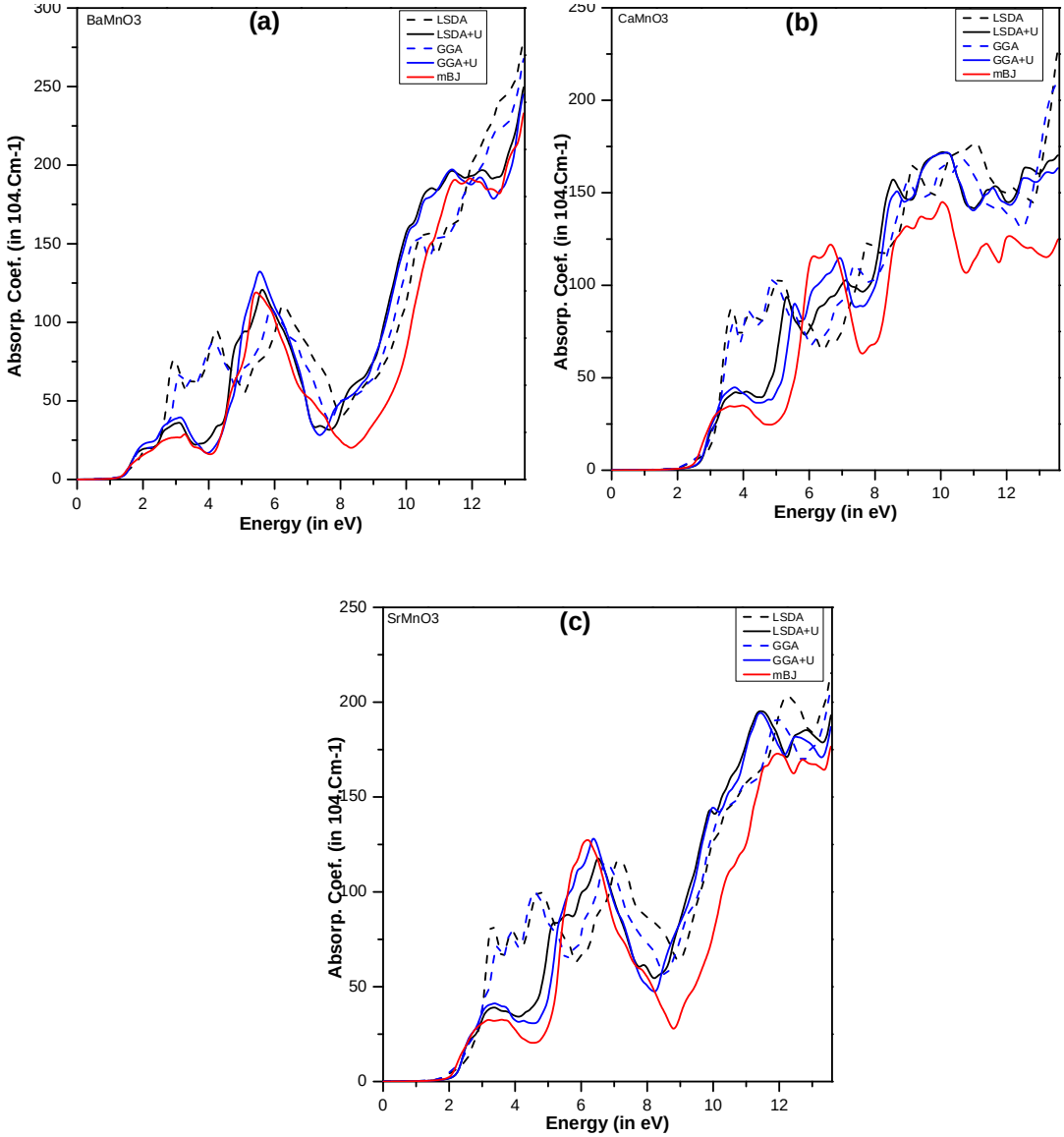


Figure III.36 - Le Coefficient d'absorption des composés :a)BaMnO3, b) CaMnO3, c)SrMnO3.

III.6.4 La réflectivité:

Le coefficient de réflexion est un paramètre très important car il caractérise la puissance réfléchie à l'interface du solide.il est en fonction de l'indice de réfraction et est donné par la relation suivante :

$$R = \left|\frac{N-1}{N+1}\right| = \frac{(n-1)^2+K}{(n+1)^2+K} \qquad \textbf{III.15}$$

Les spectres d'évolution de la réflectivité en fonction de l'énergie sont montrés sur les figures III.37.

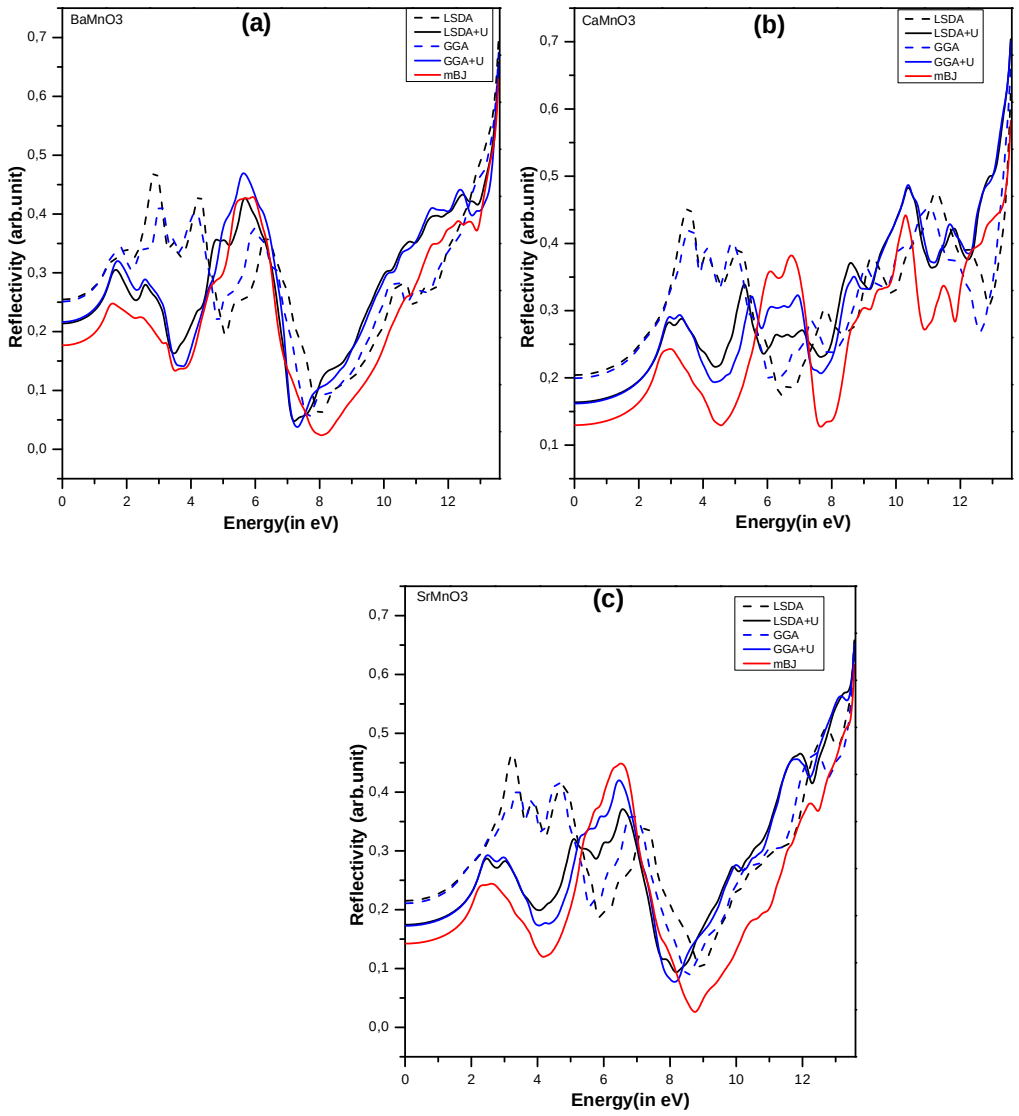


Figure III.37 - Les Réflectivités des composés :a)BaMnO3, b) CaMnO3, c)SrMnO3.

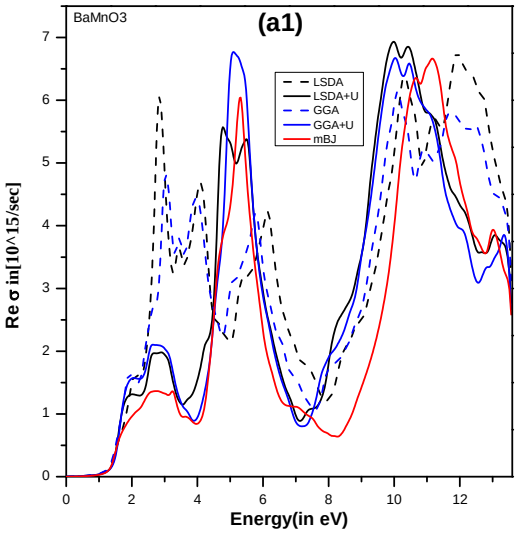
III.6.5 La Conductivité optique:

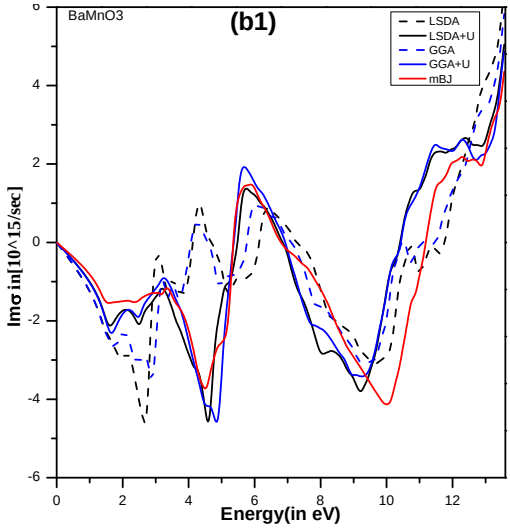
La conductivité optique est une grandeur complexe qui est donnée par l'expression suivante :

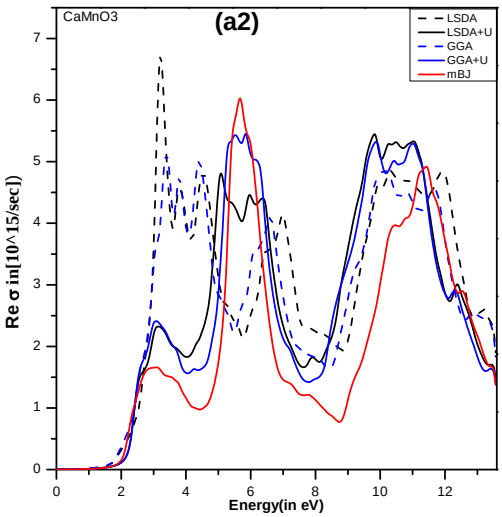
$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi}\varepsilon(\omega) \qquad \textbf{III.16}$$

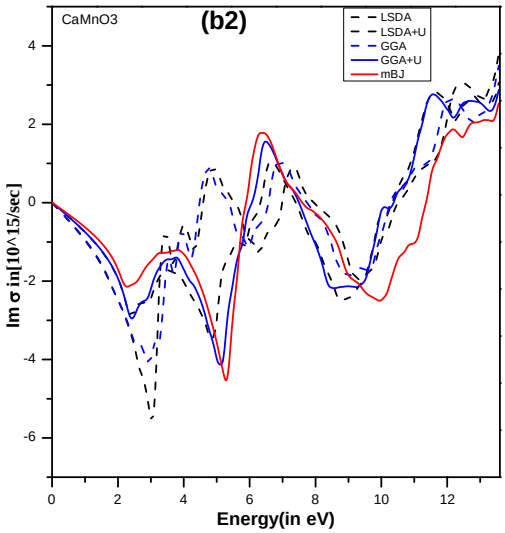
Nous avons représenté les allures des conductivités optiques par les figures III.38. Les calculs sont faits par l'équation III.14 dans la gamme d'énergie allant de 0 à 13.6 eV.

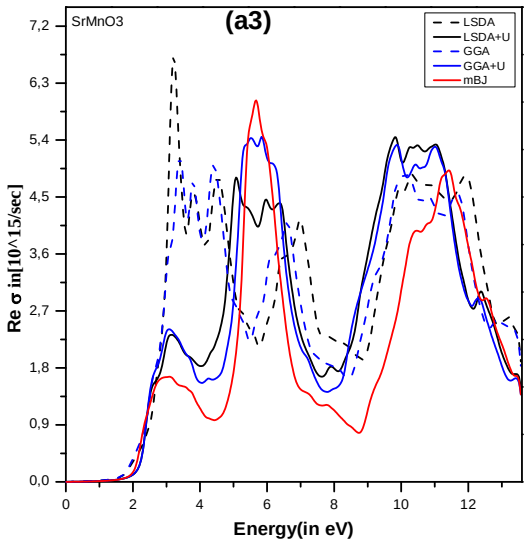
Les spectres de la conductivité présentent des pics important dus à la fréquence de plasmon qui détermine le nombre des électrons traversant la bande de valence vers la bande de conduction.


BaMnO3
(a1)
LSDA
LSDA+U
GGA
GGA+U
mBJ
Re σ in[10^15/sec]
Energy(in eV)


BaMnO3
(b1)
LSDA
LSDA+U
GGA
GGA+U
mBJ
Imσ in[10^15/sec]
Energy(in eV)


CaMnO3
(a2)
LSDA
LSDA+U
GGA
GGA+U
mBJ
Re σ in[10^15/sec])
Energy(in eV)


CaMnO3
(b2)
LSDA
LSDA+U
GGA
GGA+U
mBJ
Im σ in[10^15/sec]
Energy(in eV)


SrMnO3
(a3)
LSDA
LSDA+U
GGA
GGA+U
mBJ
Re σ in[10^15/sec]
Energy(in eV)

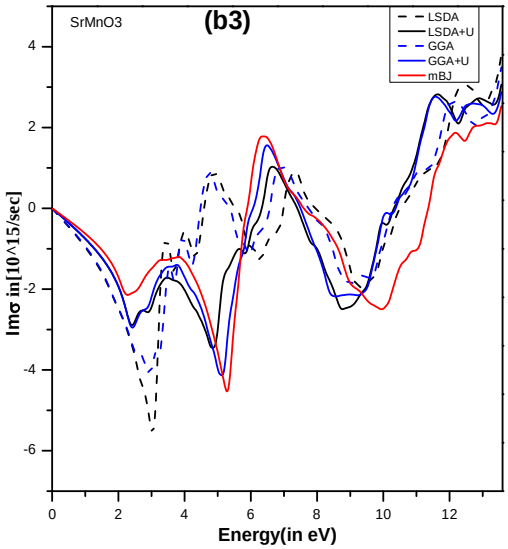

SrMnO3
(b3)
LSDA
LSDA+U
GGA
GGA+U
mBJ
Imσ in[10^15/sec]
Energy(in eV)

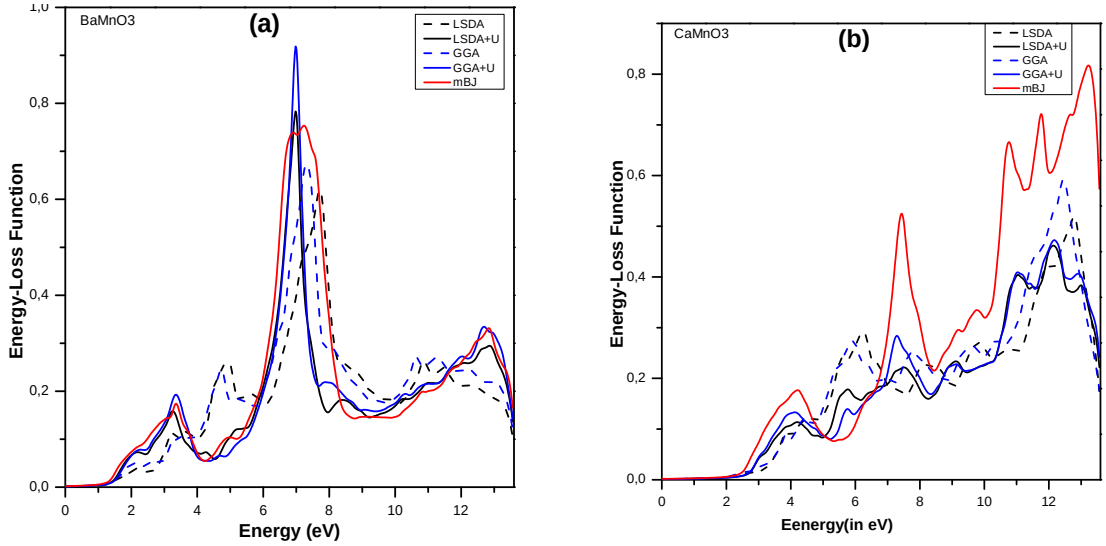
Figure III.38 - La conductivité optique des composés : AMnO3 (A= Ba, Ca, Sr) : a1), a2), a3) : la partie réelle. b1), b2), b3) : la partie imaginaire.

III.6.6 La fonction de perte d'énergie (Energy-Loss Function) :

Cette fonction détermine la perte d'énergie des photons incidents dans les matériaux. Cette fonction est exprimée par la relation :

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon(\omega)_1^2+\varepsilon(\omega)_2^2} \qquad \textbf{III.17}$$

L'évolution de la fonction de perte d'énergie des matériaux AMnO3 (A=Ba, Ca, Sr) est représentée par la figure III.38. Ces allures montrent des pics importants qui sont interprétés par l'annulation de la partie réelle de la fonction diélectrique à une fréquence et pour des faibles valeurs de la partie imaginaire à la même fréquence de ces pics [52].



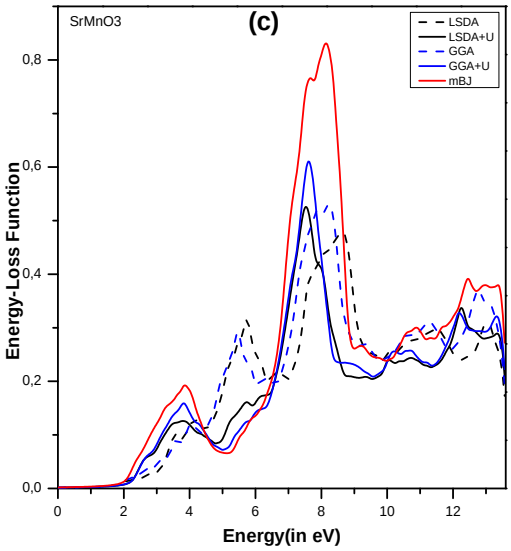


Figure III.40 - La fonction de perte d'énergie pour : a) BaMnO3, b) CaMnO3, SrMnO3.

Conclusion :

Ce travail de mémoire de magister est surtout consacré à l'étude des matériaux pérovskites cubique telle que $AMnO_3$, nous avons utilisé un calcul théorique en utilisant la méthode FPLAPW et en employant les approches (LSDA, LSDA+U, GGA, GGA+U, et mBJ) pour évaluer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des pérovskites cubiques $AMnO_3$(A=Ca, Sr, Ba) l'optimisation de l'énergie totale est faites dans les configurations ferromagnétique (FM), antiferromagnétique de type A(A-AFM), antiferromagnétique type G (G-AFM). On a déduit que ces composés sont stables dans la phase G-AFM, aussi l'effet cationique sur la structure électronique et magnétique du composé $AMnO_3$, il y'a un transfert de charge du cation vers l'anion ce qui fait que les liaisons dans ce cas sont ioniques. L'analyse de la structure de bande indique que le gap est indirect selon les deux approches (LSDA et GGA), et direct après l'introduction du potentiel d'Hubbard. La méthode mBJ montre aussi un gap direct mais avec une correction allant jusqu'à 3 fois pour LSDA et GGA et 2 fois par rapport à celui obtenu par LSDA+U et GGA+U. Comme toute, ce travail s'ajoute aux nombreux autres sur les manganites de différentes structures. L'objectif ultime de cette étude est de mieux comprendre les propriétés physiques à base du Mn et par la suite nous pouvons continuer à faire varier la concentration du cation avec d'autres impuretés qui forcement donne naissance à de nouveaux dispositifs électroniques et ouvre la voie à un domaine d'application très large.

Référence:

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

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

[3] K. Sahraoui, Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type BaTiO3-CaTiO3,These de magister, Université Mentouri Constantine(2008).

[4] Mitchell, R.H., Perovskites : modern and ancient, Almaz Press. (2002).

[5] B.Levasseur, Effet des cations A et B dans la structure pérovskite $AB0_3$ sur la catalyse de l'oxydation du méthanol, PhD Thèse, université de Laval, (2009).

[6] A.Aydi, Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule MSnO3-NaNbO3 (M= Ba, Ca), thèse de doctorat, Université Bordeaux 1. (2005).

[7] D.M. Smyth, Annu. Rev. Mater. Sci., 15 (1985) 329

[8] V.M. Goldschmidt, Akad. Oslo J. Mat. Nat. 2 (1926) 7.

[9] J.-F. Marucco, Chimie des solides, 2004, EDP Sciences, ISBN : 2-86883-673-9.

[10] B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky, Phys. Rev, Vol 100, p745, (1955).

[11] G. Shirane, G. Danner, R. Pepinsky, Phys. Rev, Vol 105, p865, (1957).

[12] H. F. Kay. ActaCryst, Vol 1, p229, (1948).

[13] H. T. Evans, R. D. Burbank, Journal Chem., Vol 16, p643, (1948).

[14] M. Shimazu, M. Tsukioka, A. Nuki, Mineralogical Journal, Vol 10, 3,p143, (1980).

[15] A.M. Glazer. The classification of tilted octahedral in perovskites. Acta Crystallographica. B28 :3384-92, 1972

[16] Cécile AUTRET, Etude de pérovskite de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale, université de Caen/basse Normandie

[17] Christine FRAYRET, Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1(octobre 2004).

[18] M. GUYMONT, Structure de la matière. Éditions Belin, 2003. ISBN 978-2-7011-3631-8

[19] Cécile CARRÉTÉRO, Hétérostructures d'oxydes de structure pérovskite : propriétés structurales et électroniques de l'interface LaAlO3/SrTiO3, université de Pierre et Marie Curie.

[20] H.A. Jahn and E. Teller. Stability of polatomic molecules in degenerate electronic states. I-Orbtal Degenerancy. Proc. Roy. Soc. London. A161 :220. 1937.

[21] H.A. Jahn and E. Teller. Stability of polatomic molecules in degenerate electronic states. I-Spin Degenerancy. Proc. Roy. Soc. London. A164 :117. 1938.

[22] Yu LU, nouveaux matériaux pour antennes miniatures agiles en fréquence : synthèse et caractérisation diélectrique de films minces oxynitrures. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1(2012).

[23] G. Teowee, J.T. Simpson, Tianji Zhao, M. Mansuripur, J.M. Boulton, D.R. Uhlmann, Microelectr. Eng. 29 (1995) 327.

[24] Mohamed Badreddine Assouar, Thèse de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (2001).

[25] François Pigache, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (2005).
[26] Sylvain Marlière, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (2006).
[27] Can Wang, Q.F.Fang, Z.G.Zhu, A.Q.Jiang, S.Y.Wang, B.L.Cheng, and Z.H.Chen, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 2880.
[28] J.G. Webster, The measurement, instrumentation, and sensors handbook, (1999)32.
[29] E. Schrodinger. Ann. Physik.79, 361 (1926).
[30] O. Burrau, Klg. Danske, Videnskab . Selskab. 7, 1 (1927).
[31] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, 87, 457 (1927).
[32] M.J.S. Dewar, the molecular orbital theory of organic chemistry,McGraw-Hill Ed, (1969)
[33] R.G.Parr, the quantum theory of molecular electronic structure, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964).
[34] V. Fock, Z. Ann. Physik. 62, 795 (1930).
[35] P. Hohenberg and W. KOHN: Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, 1964.
[36] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 1133 (1965).
[37] Richard L. Martin, op. cit. , p 120
[38] Richard L. Martin, op. cit. , p.479
[39] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B **46**, 9829 (1992).
[40] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **58**, 11266 (1998).
[41] Rémi Arras,Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe3O4/MgO(001),thèse doctorat, université de Toulouse(2010).
[42] V. ANISIMOV and Y. IZYUMOV, Electronic Structure of Strongly Correlated Materials, Springer 2010, ISBN 978-3-642-04825-8.
[43] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. **124**, 221101 (2006).
[44] A. D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A **39**, 3761 (1989).
[45] F.Tran P.Blaha, PRL **102**, 226401 (2009)
[46] F. EL HAJ HASSAN, Contribution a l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés a base de bore et de cuivre, Thèse de doctorat, Université de Metz (2000).
[47] D. Singh, Phys. B 43, 6388(1991).
[48] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
[49] P. Blaha, K.Schwarz, P.Sorantin, and S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59,399(1990)
[50] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).
[51] N. Hamdad ,Physica B 406 (2011) 1194–1203
[52] N. Hamdad, B. Bouhafs, Physica B 405 (2010) 4595–4606.
[53] H. Sakai, S. Ishiwata, D. Okuyama, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi,Y. Tokura, Phys. Rev. B 82 (2010) 180409(R).
[54] S. Satpathy, Z. S. Popovic, and F. R. Vukajlovic, Phys. Rev. Lett. **76**, 960 (1996).
[55] F. F. Fava, P. D'Arco, R. Orlando, and R. Dovesi, J. Phys.: Condens.Matter **9**, 489 (1997).
[56] A. Hardy, Acta Crystallogr. 15 (1962) 179.
[57] T. Takeda and S. Ohara, J. Phys. Soc. Jpn. 37, 275 (1974).
[58] Abrashev M V *et al* 2002 *Phys. Rev.* B **65** 184301.

[59] T. Negas and R. S. Roth, J. Solid State Chem. 1, 409 (1970).
[60] O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, D. E. Brown,R. Kruk, P. Prior, B. Pyles,and J. D. Jorgensen, Phys. Rev. B64, 134412 (2001).
[61] Rune Sondena, P. Ravindran, and SveinStølen, Electronic structure and magnetic properties of cubic and hexagonal SrMnO3, Physical Review B 74, 144102 (2006).
[62] F.P. Zhang, Q.M. Lu, X. Zhang, J.X. Zhang, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 542–545.
[63] N.N. Loshkareva, L.V. Nomerovannaya, E.V. Mostovshchikova, A.A. Makhnev, Yu.P. Sukhorukov, N.I. Solin, T.I. Arbuzova, S.V. Naumov, N.V. Kostromitina, A.M. Balbashov, L.N. Rybina, Phys. Rev. B 70 (2004) 224406.
[64] C. Cardoso, R.P. Borges, T. Gasche, M. Godinho, J. Phys. Condens. Matter 20 (2008) 035202.
[65] D.R. Penn, Phys. Rev 128, 2093 (1962).
[66] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1937).
[67] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
[68] L. Hedin and B. I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1980).
[69] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-stepintroduction, 2002-2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available athttp://www.wien2k.at/reg user/textbooks).
[70] D. J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials Andthe Lapw Method, 2006 Springer Science+Business Media, Inc, ISBN 13: 978-0-387-28780-5.
[71] T.Loucks. The Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York (1967).