



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

N° d'ordre : M2...../GPM/2020



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

**Etude Ab-initio des Propriétés Structurales, Electroniques,
Magnétiques et Optiques De l'oxyde De Perovskite NdCrO_3**

Présenté par

- 1- Benmamar Ilham
- 2- Rahmouni Fouzia

Soutenu le 25/06/ 2020 devant le jury composé de :

Président :	Dr Sefir Yamina	MCB	Université de Mostaganem
Examineur :	Dr Bendahma Fatima	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Dr Terkhi Sabria	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2019/2020

ABSTRACT

In this study, structural, electronic, magnetic et optic properties of NdCrO_3 perovskite oxide is investigated using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the density functional theory (DFT). The exchange and correlation potential is treated by three approximations: Generalized Gradient approach of Perdew, Burke and Ernzerhof (GGA-PBE), GGA plus band correlated Hubbard parameter (GGA+U) and GGA plus Tran-Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ-GGA). The calculated structural parameters agree well with the experimental measurements. The results of the density of states and electronic band structures show that NdCrO_3 is half-metallic in nature. The magnetic study reveals the ferromagnetic behavior for this compound with integer value of $6 \mu\text{B}$ which confirms the half metallicity for studied compound. Moreover, the optical properties are studied for the first time. The dielectric function, the optical reflectivity and the absorption coefficient are consistent with the band structure and density of state results which makes our material promising candidates for optoelectronic and spintronic applications.

Key Words: FP-LAPW, DFT, Optoelectronic properties, Magnetic properties

Résumé

Dans cette étude, Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de l'oxyde de perovskite NdCrO_3 sont étudiées en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par trois approximations: gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE), GGA+U et GGA plus BeckeJohnson modifiée par Tran-Blaha (TB-mBJ-GGA). Les paramètres structurales calculés concordent bien avec les data expérimentales. Les résultats de la densité des états et des structures de bandes électroniques montrent que le NdCrO_3 est de nature demi-métallique. L'étude magnétique révèle le comportement ferromagnétique de ce composé avec une valeur entière de $6 \mu\text{B}$ qui confirme la demi-métallicité du composé étudié. De plus, les propriétés optiques sont étudiées pour la première fois. La fonction diélectrique, la réflectivité optique et le coefficient d'absorption sont conformes aux résultats de la structure

des bandes et de la densité d'état, ce qui fait de notre matériau un candidat prometteur pour des applications optoélectroniques et spintroniques.

Mots-clés: FP-LAPW, DFT, Propriétés optoélectroniques, Propriétés magnétique.

ملخص :

في هذه الدراسة ، الخصائص الهيكلية والالكترونية والمغناطيسية والديناميكية الحرارية للمركب NdCrO_3 يتم دراستها باستخدام طريقة FP-LAPW كجزء من نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). يتم التعامل مع إمكانات التبادل والارتباط من خلال ثلاثة تقديرات تقريبية: التدرج المعمم لكل من Perdew و Burke و GGA-PBE (Ernzerhof) و GGA + U و GGA المعدل بواسطة TB-mBJ-GGA Becke-Johnson. تتوافق المعلمات الهيكلية المحسوبة جيداً مع القياسات التجريبية. تظهر نتائج كثافة الحالات و هياكل النطاق الإلكتروني أن NdCrO_3 ذات طبيعة شبه معدنية. تكشف الدراسة المغناطيسية عن السلوك المغناطيسي لهذا المركب بقيمة صحيحة تبلغ $6 \mu\text{B}$ والتي تؤكد حالة نصف المعدن للمركب المدروس. بالإضافة إلى ذلك ، تمت دراسة الخصائص البصرية لأول مرة. تتوافق وظيفة العازل الكهربائي ، الانعكاسية البصرية ومعامل الامتصاص مع نتائج كثافة الحالات و هياكل النطاق الإلكتروني ، مما يجعل المواد المرشحة الواعدة لدينا للتطبيقات الإلكترونية والضوئية والسبينترونية.

الكلمات الرئيسية: FP-LAPW، DFT، الخصائص البصرية الإلكترونية ، الخصائص المغناطيسية.

Sommaire

Introduction Générale	01
<u>References</u>	03
Partie 1. Généralités sur les composés pérovskites	
1- Description de la structure pérovskite	05
2- Conditions de stabilité de la structure pérovskite	05
3- Classifications des Matériaux pérovskites	06
4- Influence de la taille des cations A et B	08
5-Structure cristalline des matériaux pérovskites	08
6- Type de structure pérovskite	09
6-1- Les pérovskites simples	09
6-2- Les pérovskites complexes	09
7- Les défauts dans les structures pérovskites	10
<u>References:</u>	11
Partie 2. Méthodes de calcul et discussion des résultats	
2- 1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	12
2-1-1 Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	12
2-1-2 La Densité Electronique	13
2-2 Traitement de l'échange et de la corrélation	16
2-2-1- L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	17
2-2-2- L'approximation GGA+ U	17
2-2-3 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	18
2-3-La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total	18
2-3-1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	19
2-3-2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	20
2-3-3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	20
2-4 Description et utilisations du code WIEN2k	21
2-4-1 Insérer les paramètres importants	21
2-4-2 Initialisation	21
2-4-3 Calcul auto-cohérent	22
3- Détails de calcul	23
4-Résultats et discussions	24
4-1- Propriétés structurales	24
4-2-Propriétés électroniques	26
4-2-1-Structure de la bande	26
4-2-2 Densité des États	28
4-3 Propriétés magnétiques	30
4-4 Propriétés optiques	31
<u>References</u>	36
Conclusion générale	37

Introduction Générale

Depuis la découverte de la spintronique au début des années 1980 [1], les matériaux ferromagnétiques semi-métalliques (HMF) ont fait l'objet d'intenses recherches théoriques et expérimentales en science des matériaux. Dans ces matériaux, la structure de bande dans une direction de spin a un comportement métallique, tandis que dans la direction de spin opposée, elle a un comportement semi-conducteur ou isolant [2].

Les composés HMF ont suscité beaucoup d'intérêt car ils sont des matériaux à forte polarisation de spin qui peuvent être utilisés dans diverses applications spintroniques [3-10], à savoir les jonctions magnétiques à effet tunnel, les lecteurs de disque magnétique, les dispositifs d'injection de spin et les mémoires magnétiques non volatiles à accès aléatoire. Le caractère demi-métallique a été développé en premier lieu dans les alliages semi-Heusler NiMnSb et PtMnSb par Groot et al [1]. Par la suite, plusieurs recherches théoriques et expérimentales ont découvert la propriété demi-métallique dans de nombreux autres composés tels que le rutile CrO₂ [11], le spinelle FeCr₂S₄ [12], le Rh₂Fe(Ga/In) [13], les oxydes doubles de pérovskite Sr₂BB'O₆ [14], les fluoro-pérovskites Na(V/Co)F₃ [15] et les oxydes de pérovskite PrMnO₃ [16], CeMnO₃ [17], Pr(Cr/Fe)O₃ [18], GdCrO₃ [19] et SrPuO₃ [20].

Les oxydes de pérovskite à stoechiométrie générale ABO₃, où A est un grand cation, B un métal de transition et O l'atome d'oxygène, ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés polyvalentes, à savoir le transport demi-métallique [16-20], la thermoélectricité, la multiferriocité, la supraconductivité [21] et le ferromagnétisme [22]. En effet, ces propriétés sont créées par une forte interaction corrélée entre les orbitales *d* de l'ion de métal de transition et les orbitales *f* de l'ion de terre rare présent dans les composés pérovskite.

En général, les oxydes de pérovskite cristallisent dans une structure orthorhombique appartenant au groupe spatial Pnma, parmi lesquels l'oxyde de chrome néodyme NdCrO₃ [23]. Cependant, de nombreux chercheurs ont décrit les pérovskites en phase cubique [24-28].

En 1954, les propriétés structurales des oxydes de chrome, de cobalt et de vanadium de type pérovskite cubique avec certains éléments des terres rares (La, Ce, Pr, Nd et Sm) ont été explorées expérimentalement par A. Wold et al. [29], où ils ont décrit le pérovskite NdCrO₃ en phase cubique.

Les pérovskites en phase cubique ouvrent la voie à l'exploration de nouveaux matériaux fonctionnels appliqués dans de nouveaux dispositifs technologiques [30].

Dans cette étude, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde de pérovskite NdCrO₃ en phase cubique sont étudiées en utilisant trois approximations : le gradient généralisée de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE), GGA+U où U est le

paramètre d'interaction de Hubbard et GGA plus Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ-GGA) via le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

Les paramètres de corrélation, la répulsion de Coulomb (U) et l'échange de règles de Hund (J) sont utilisés pour ajuster la répulsion de Coulomb entre les électrons 4f et 3d hautement localisés des atomes de Nd et Cr, respectivement. Les valeurs U et J utilisées dans ce travail sont $U = 7,60 \text{ eV}$, $J = 0,98 \text{ eV}$ pour les orbitales Nd-4f [31] et $U = 4 \text{ eV}$, $J = 0,97 \text{ eV}$ pour les orbitales Cr-3d [32].

Ce mémoire est organisé comme suit :

- ✓ Des généralités sur les pérovskites sont présentées dans le partie 1 ;
- ✓ La méthode de calcul et les résultats obtenus avec leurs discussions sont donnés dans la partie 2 ;
- ✓ Enfin, les conclusions et les perspectives envisagées sont présentées dans la conclusion générale.

References

- [1] R A De Groot, F M Mueller, P G Van Engen and K H J Buschow Phys.Rev. Lett. 50 2024 (1983)
- [2] W de van Roy Boeck, J Das, V Motsnyi, Z Liu, L Lagae, H Boeve, K Dessen and G Borghs Semicond. Sci. Technol. 17 342 (2002)
- [3] M Singh, H S Saini, J T Hakur, A H Reshak, M K Kashyap J. Solid State Chem. 208 71 (2013)
- [4] H S Saini, M Singh, A H Reshak and M K Kashyap Comput. Mater. Sci. 74 114 (2013)
- [5] B Merabet, Y Al-Douri, H Abid, A H Reshak J. Mater. Sci. 48 758 (2013)
- [6] Hayatullah, G Murtaza, R Khenata, S Muhammad, A H Reshak, KinMunWong, S Bin Omran, Z A Alahmed Comput. Mater. Sci. 85 402 (2014)
- [7] ShabirAli, WilayatKhan, G.Murtaza, M.Yaseen, ShahidM.Ramay, AsifMahmood J. Magn. Mater. 441 (2017) 113-123;
- [8] H Ullah, G Murtaza, R Khenata, S Mohammad, AManzar, S Bin Omran, AmanUllah, M Muzammil, Indian J. Phys. 89 1133 (2015)
- [9] M E A Monir, H Baltache, G Murtaza, AsifMehmood J. Supercond. Nov.Magn. 29 501 (2016).
- [10] H S Saini, M Singh, A H Reshak and M K Kashyap J. Magn. Mater. 331 1 (2013).
- [11] S M Watts, S Wirth, S vonMolnar, A Barry and J M D Coey Phys.Rev. B 61 9621 (2000).
- [12] M S Park, S K Kwon, S J Toun and B I Min Phys. Rev. B 59 10018 (1999)
- [13] M E A Monir, H Ullah, H Baltach, Y Mouchaal J. Supercond. Nov. Magn. 31 2233 (2017)
- [14] Y P Liu, H R Fuh, Z R. Xiao, Y K Wang J. Alloy. Compd. 586 289 (2014)
- [15] D Chenine, Z Aziz, W Benstaali, B Bouadjemi, O Youb, T Lantri, B Abbar and S Bentata J. Supercond. Nov. Magn. 31 285 (2017)
- [16] B Bouadjemi, S Bentata, AAbbad, W Benstaali and B Bouhafs Solid State Commun. 168 6 (2013)
- [17] S Berri, D Maouche, M Ibrir and B Bakri Mater : Sci. Semicond. Process. 26 199 (2014)
- [18] M Rezaigui, W Benstaali, AAbbad, S Bentata and B Bouhafs, J. Supercond. Nov. Magn 30 2581 (2017)
- [19] S Terkhi, S Bentata, Z Aziz, T Lantri and B Abbar Indian J. Phys. 92 847 (2018)
- [20] S A Dar, V Srivastava, U K Sakalle, A Rashid and G Pagare Mater. Res. Express 5 026106 (2018)
- [21] V Henrich Rep. Prog. Phys. 11 1481 (1985)
- [22] B Sahli, H Bouafia, B Abidri, A Abdellaoui, S Hiadsi, A Akriche, N Benkhetto and D Rached J. Alloys and Compounds 635 163 (2015)
- [23] M W Lufaso, S J Mugavero, W R Gemmill, Y Lee, T Vogt and H C zurLoye J. Alloys and Compd. 433 9 (2007)
- [24] L W Martin, Y H Chu and R Ramesh Mater. Sci. Eng. R 68 89 (2010)
- [25] A Schafer, K Rahmanizadeh, G Bihlmayer, M Luysberg, F Wendt, A Besmehn, A Fox, M Schnee, G Niu, T Schroeder, S Mantl, H Hardtdegen, M Mikulics and J Schubert J. Alloys Compd. 651 514 (2015)
- [26] K Nakajime, Y Arai, Y Suzuki and M Yamawaki J. Mass Spectrom. Soc. 4746 (1999)
- [27] D A Landínez Téllez, D Llamosa, P C E Deluque Toro, A V G Rebaza and J Roa-Rojas J. Mol. Struct. 1034 233 (2013)
- [28] P Poopanya and A Yangthaisong Phys.B :Condens.Matter 419 32 (2013)
- [29] A Wold and R Ward J. of American chemical Society 76 1029 (1954)
- [30] A Zahid, A Iftikhar, I Khan, B Amin Intermetallics 31 287 (2012)

[31] P Larson and R L Lambrecht Walter Phys. Rev. B 75 045114 (2007)

[32] H T Jeng and G Y Guo Phys. Rev. B 67 (094438) 1 (2003)

Partie 1. Généralités sur les composés pérovskites

1- Description de la structure pérovskite

De nombreux composés adoptent la structure type pérovskite, cette appellation provenant de celle du minéral CaTiO_3 . En 1830, le géologue Gustav Rose, qui a été le premier à étudier ce composé naturel, le nomma en l'honneur du Comte Lev Aleksevich von Perovski, célèbre minéralogiste russe. La pérovskite idéale ABO_3 est décrite dans le groupe d'espace Pm-3m . C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation, B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées (voire figure (1. 1)).

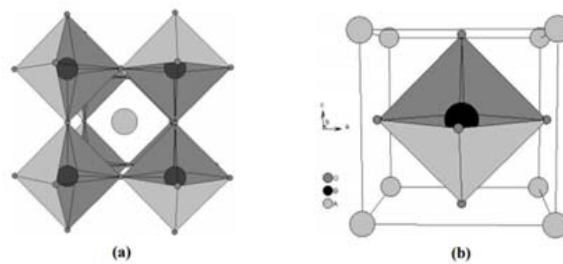


Figure 1.1. Deux façons de Représenter la structure pérovskite idéale.

2- Conditions de stabilité de la structure pérovskite

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

- **Facteur de tolérance**

Le facteur de tolérance de Goldschmidt (t)[1], permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons ioniques. En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale, de relier la longueur d'une arête de la maille aux rayons ioniques des atomes B et O, pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$ comme le montre la figure (1. 2).

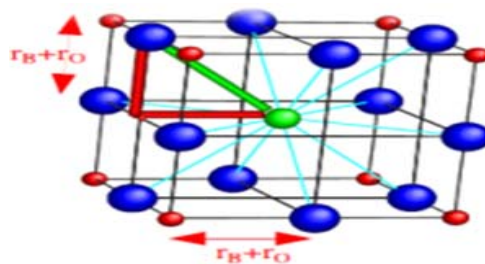


Figure 1.2. Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique.

- **L'ionicité des liaisons anions-cation**

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anioncation. Le caractère ionique d'une structure pérovskite de type ABX_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling [2] à partir de la différence d'électronégativité qui est donnée par:

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2}$$

Où χ_{A-X} et χ_{B-X} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A, B et les oxygènes ou halogènes associés. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi les pérovskites à base de plomb du type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$ [3]

- **Rapport V_A/V_B**

On peut également citer le rapport V_A/V_B qui est défini par le rapport du volume du polyèdre du cation A (V_A) à celui du cation B (V_B) est exactement de 5 [4]. Ce rapport est une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite. Plus il est petit, plus la distorsion de structure est grande. À titre d'exemple, citons le cas de $SrTiO_3$ dont la structure est proche de la structure idéale décrite ci-dessus : $a_p = 3.905 \text{ \AA}$, $V_A = 49.623 (\text{\AA}^3)$, $V_B = 9.925 (\text{\AA}^3)$, $t = 1.002$ et $V_A/V_B = 4.9998$ [5].

3- Classifications des Matériaux pérovskites

Les matériaux pérovskites prennent une place de plus en plus importante et selon la façon dont ces bandes électroniques sont réparties, il est possible de différencier trois types de matériaux : les isolants, les conducteurs (métaux) et les semi-conducteurs comme le montre la figure (1. 3).

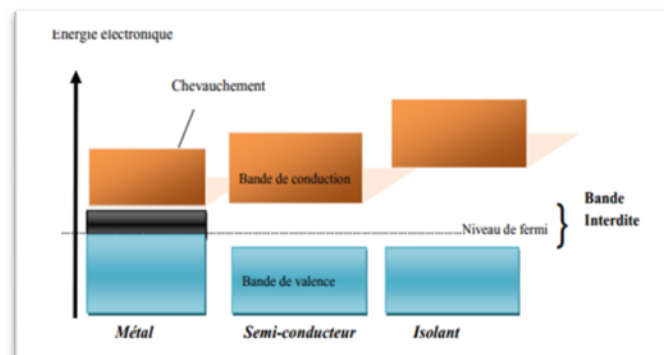


Figure 1. 3. Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.

- **Matériaux conducteurs**

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

- **Matériaux isolants**

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

- **Matériaux semi-conducteurs**

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques particulières. Ces derniers sont intermédiaires entre les métaux et les isolants dont la résistivité varie de 10^{-3} à $10^4 \Omega \text{cm}$. La recherche sur les matériaux Semi-conducteurs a commencée au début du 19ème siècle, dans un semiconducteurs il existe deux types de conduction : la conduction par électrons et la conduction par trou [6].

Dans le Tableau 1.1, nous présentons quelques exemples sur les matériaux semi-conducteurs en fonction des éléments qui les constituent et de la position de ces éléments dans le tableau périodique (Mendeleïev).

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

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

4- Influence de la taille des cations A et B

Goldschmidt a défini un facteur de tolérance qui tient compte de la taille des cations pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)} \quad \text{-----A}$$

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} * d_{B-O}} \quad \text{-----B}$$

Où r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène, relevés dans les tables de Shanon et Prewitt, et d_{A-O} et d_{B-O} les distances cation-oxygène.

La stabilité de la structure perovskite peut aussi être exprimée en termes de coordinence des cations A et B. Ainsi, le cation B doit avoir un rayon ionique supérieur à 0.51 Å pour pouvoir garder la coordinence 6 et le rayon ionique de A doit être supérieur à 0.9 Å pour une coordinence de 12.

Lorsque t prend une valeur extérieure aux limites de stabilité de la structure perovskite, c'est à dire $t < 0.75$, comme dans le cas du composé $YMnO_3$ ($\langle r_A \rangle$ beaucoup plus petit que 0.9 Å) ou $t > 1.05$, comme dans le cas du composé $BaMnO_3$ ($\langle r_A \rangle$ beaucoup plus grand que 0.9 Å), on obtient des structures de symétrie hexagonale.

5-Structure cristalline des matériaux pérovskites

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

- **A** un cation de grand rayon ionique, il appartient généralement à la série des terres rare ou des alcalino-terreux (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égal à 12).
- **B** un cation de rayon ionique plus faible, il est généralement un métal de transition ou un métal noble (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance 6).
- **X** est l'ion d'oxygène ou halogène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B) (voir la Figure 1. 4) [7].

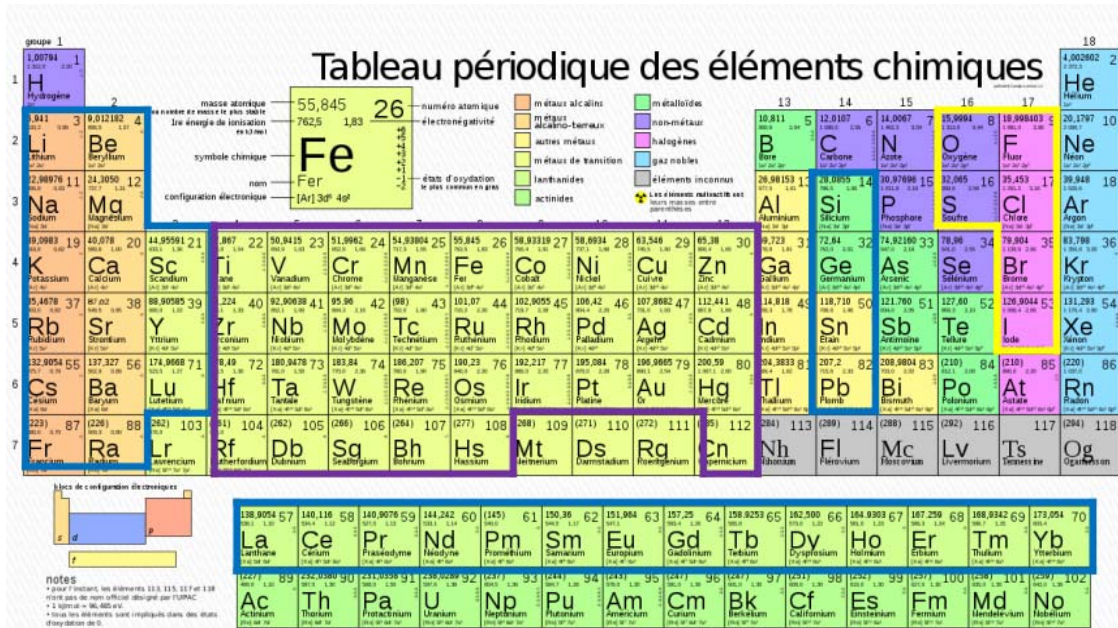


Figure 1. 4. Formule générale des pérovskites simple ABX_3

6- Type de structure pérovskite

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

6.1. Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome :

$BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$.

6.2. Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ [8](voir (figure(1. 5)).

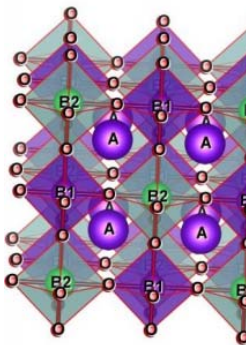


Figure 1.5. Structure d'une pérovskite complexe (double)

7- Les défauts dans les structures pérovskites

Ils existent différents 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 brownmillerite de formule $A_2B_2O_5$ est considérée comme une pérovskite anioniquement déficiente avec un sixième de ses anions oxygènes manquants [9].

A l'inverse, les systèmes $LaMnO_{3+\lambda}$, $Ba_{1-\lambda}La_{\lambda}TiO_{3+\lambda/2}$ et $EuTiO_{3+\lambda}$ présentent un excès apparent de charges.

References:

- [1] R.R. Daniels, G. Margaritondo , R.A. Heaton , C.C. Lin , Phys. Rev. B 27 (1983) 3878 .
- [2] Y. Yamada, Y. Kanemitsu , Excitonic and Photonic Processes in Materials, Springer, Singapore, 2015, pp. 1–3.
- [3] Benkabou, M., Rached, H., Abdellaoui, A., Rached, D., Khenata, R., Elahmar, M.H., BinOmran, J.: Alloys Compd. 647, 276 (2015).
- [4] Wei, X.P., Deng, J.B., Chu, S.B., Mao, G.Y., Hu, L.B., Yang, M.K., Hu, X.R.: Comput. Mater.Sci. 50, 1175 (2011).
- [5] Xie, H.H., Gao, Q., Li, L., Lei, G., Mao, G.Y., Hu, X.R., Deng, J.B.: Comput. Mater.Sci. 103, 52 (2015).
- [6] Sjosted, E., Nordstrom, L., Singh, J: Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [7] B.Levasseur, Effet des cations A et B dans la structure pérovskite ABO_3 sur la catalyse de l'oxydation du méthanol, PhD Thèse, université de Laval, (2009).
- [8] A.Aydi, Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M= Ba, a), thèse de doctorat, Université Bordeaux 1. (2005).
- [9] D.M. Smyth, Annu. Rev. Mater. Sci., 15 (1985) 329.

**PARTIE 2. Méthodes de
calcul et discussion des
résultats**

2- 1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Sachant que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais Density Functionnal Theory a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF. Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique. La méthode peut-être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.
- L'aspect monodéterminantal permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

2-1-1 Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ψ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique $E(\rho)$ du système. Un des grands intérêts des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique (ρ).

2-1-2 La Densité Electronique

Les électrons sont définis comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [1], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace. Représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire τ défini par r . Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Finalement, on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basés sur cette quantité ont été proposés. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

a. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien, l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ fixe complètement l'hamiltonien H_{el} . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé.

Qu'en est-il maintenant si nous considérons le point de vue électronique? Il existe deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il

apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [2] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ est, en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(r)$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Ainsi pour un système défini par un nombre d'électrons (N), des positions (R_α) et des charges nucléaires (Z_α), par ajout de la densité (ρ), nous pouvons construire l'hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde (ψ_{fond}) et à l'énergie (E_{fond}) fondamentales propres de ce système :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \text{ (et autres propriétés)} \quad 2.1$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, $E = E[\rho]$, que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui dépendent du système (N , V_{ext}) de celles qui ne le sont pas

$$\begin{cases} E[\rho(r)] = F_{\text{HK}}[\rho(r)] + \int \rho(r) v_{\text{ext}}(r) dr \\ E[\rho(r)] = T_{\text{el}}[\rho(r)] + V_{\text{el-el}}[\rho(r)] + V_{\text{el-noy}}[\rho(r)] \\ F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T_{\text{el}}[\rho(r)] + V_{\text{el-el}}[\rho(r)] \end{cases} \quad 2.2$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}), Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{\text{el}}[\rho]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{\text{el-el}}[\rho]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues. Par contre, nous pouvons extraire de $V_{\text{el-el}}$ la partie classique, énergie de Hartree ($V_{\text{el-el}}^{\text{cla}}$) [ρ] :

$$V_{\text{el-el}}^{\text{cla}} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad 2.3$$

b. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûrs qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un

second théorème [3] que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{\text{test}}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) = \int N \, d\mathbf{r}$ et associée à un potentiel extérieur v_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{\text{fond}}]$.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\psi]$ [3, 4]. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai.

A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{\text{test}} | H | \psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E_{\text{fond}} = \langle \psi_{\text{fond}} | H | \psi_{\text{fond}} \rangle \quad 2.4$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental, l'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

c. Equations de Kohn-Sham : Approche orbitalaire

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de N électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système, nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique (F_{HK}) la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes ($T_{\text{él}}$ et $V_{\text{él-él}}$) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham [4] ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme

d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(r)$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction .

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif 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 indépendantes, les équations de KohnSham :

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

$$\rho(r) \rightarrow v_{\text{eff}}[\rho(r)] = v_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad 2.5$$

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

$$v_{\text{eff}}(r) \rightarrow \left(\frac{-1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(r) \right) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad 2.6$$

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

$$\phi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad 2.7$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière autocohérente.

2-2 Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitaire de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{\text{xc}}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

Dans notre travail, la fonction d'échange-corrélation a été traitée par les méthodes GGA-PBE, GGA+U et GGA plus le potentiel Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ-GGA) pour obtenir des propriétés électroniques précises.

2-2-1- L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation), est une amélioration des approches LDA et LSDA dans le point où le gaz d'électrons est sous sa forme réelle en tenant compte l'inhomogénéité de la densité électronique. Donc, l'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité électronique $\rho(r)$ et du gradient $\nabla\rho(r)$ comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)|\nabla\rho(r)] d^3r \quad 2.8$$

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

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad 2.9$$

Seulement que, Malgré les nombreuses succès de la L(S)DA et la GGA, on ne peut pas dire que ces méthodes sont parfaits pour approximer le potentiel d'échange-corrélation.

2-2-2- L'approximation GGA+ U

Pour les systèmes fortement corrélés qui contiennent un métal de transition ou des terres rares avec des orbitales d ou f, partiellement remplis, il est difficile de décrire et prédire correctement les propriétés des états excités de ces états par les approximations L(S)DA et GGA. Donc une tentative a été proposée par Dudarev et al dans le cadre de la correction de la DFT dite DFT+U (LSDA+U, GGA+U), où U est la répulsion coulombienne effectif intrasite entre électrons localisés (terme d'Hubbard). Le principe fondamental de cette approximation est d'ajouter le terme supplémentaire U au potentiel LSDA ou GGA pour chaque orbitales d et f, afin d'obtenir le bon gap et les bonnes propriétés magnétiques pour les matériaux magnétiques. Finalement, La valeur de U peut-être déterminée par trois procédés différents qui sont les suivants :

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

2-2-3 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Les approximations les plus souvent utilisées (GGA et DFT+U) ne peuvent pas prédire exactement l'énergie de gap des semi-conducteurs et des isolants, où elles sous-estiment la valeur de cette énergie. Pour cela, en 2006 Becke et Johnson ont proposé une version du potentiel d'échange (BJ). Ce dernier été modifier et publier par Tran et Blaha en 2009, il s'agit du potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ (modified Becke Johnson Potentiel), qui permet de calculer les énergies de gaps des solides avec une précision meilleure. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha est de la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{\text{TB-mBJ}}(\mathbf{r}) = cV_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad 2.10$$

Avec :

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

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

Le paramètre c est donné par la relation suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3\mathbf{r}' \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.11$$

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

Et $V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r})$ dans l'équation précédant représente le potentiel de Becke-Roussel (BR) qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange, ce dernier est donné par la formule suivante :

$$V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} \right) \quad 2.12$$

Où : Le terme x_{σ} est déterminé d'après une équation non linéaire contient $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$, $\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ et $t_{\sigma}(\mathbf{r})$ et le terme $b_{\sigma}(\mathbf{r})$ est calculé par la relation suivante :

$$b_{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})}}{8\pi \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad 2.13$$

2-3-La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total

Différentes méthodes de calcul ont été élaborées basées sur le formalisme de la DFT. Dans ce travail, on ne s'intéresse qu'à la description d'une seule approche nommé ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul « WIEN2K »

2-3-1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, avec une vue d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Cependant pour décrire le potentiel cristallin il faut introduire l'approximation de Muffin tin. Selon ce dernier, la cellule unité se divise en deux types de régions (voir Fig. 2. 1) telle que définie par des sphères de rayon R_α et R_β , respectivement, qui ne se chevauchent pas. On considère ce dernier comme première région, dans lesquels le potentiel est à symétrie sphérique et les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.

La seconde région qui décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes et le potentiel est considéré constante.

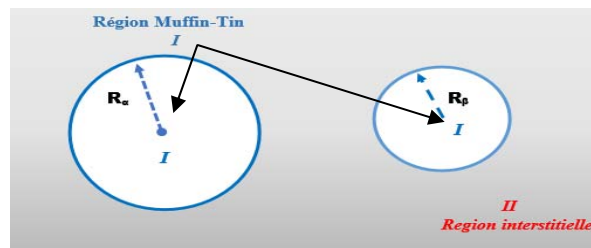


Figure I.2. Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.

Les deux régions sont définies par les fonctions d'ondes $\varphi_s(r)$ et $\varphi_I(r)$ respectivement pour les régions sphériques et interstitielles. Slater introduit une approximation, appelée l'approximation muffin-tin (MT), où il justifie le choix particulier de ces fonctions, présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant.

Dans l'approche (APW), les ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_I sont appelés les coefficients variationnels, où les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ces deux coefficients C_G et E_I . De l'autre côté les fonctions individuelles indiqués par G deviennent aussi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, où on peut obtenir alors des ondes planes augmentées (APW). En effet, la méthode APW est fonctionnée mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres, mais il y a des problèmes rencontrés dans cette méthode comme : la continuité aux limites des sphères et la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Pour défaire ces problèmes, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen et Koelling.

2-3-2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

En 1979, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) a été proposée par Anderson. Dans laquelle, il conçoit une linéarisation de la méthode APW, où cette méthode était destinée pour résoudre les équations de Kohn et Sham afin de trouver la densité de l'état fondamental, dans ce dernier, l'énergie de chaque fonction d'onde radiale à l'intérieur des sphères atomiques MT est linéarisée où en prenant une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$, $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$, $Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad 2.14$$

Où les fonctions $U_l(r)$ ont la même détermination établies dans la méthode APW (équation I.43), B_{lm} sont des coefficients de même nature que les coefficients A_{lm} et ils sont correspondants à la fonction $\dot{U}_l(r)$, dans lequel la fonction $\dot{U}_l(r)$, $Y_{lm}(r)$ doit satisfaire à la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad 2.15$$

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), les fonctions sont des ondes planes seulement dans la région interstitielle comme dans la méthode APW, par contre à l'intérieur des sphères, l'addition de la dérivée de la fonction radiale permet une amélioration dans la flexibilité de cette base, où elle permet l'obtention de toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) ont une liberté plus vibrationnelle que dans la méthode APW.

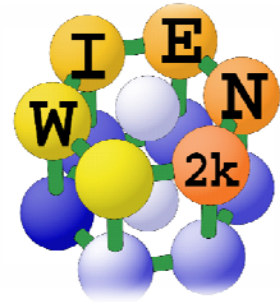
2-3-3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) est une nouvelle technique ajoutée à la méthode LAPW pour pouvoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, où ce potentiel s'écrit sous la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \\ \sum_K V_K e^{iKr} & r < R_\alpha \end{cases} \quad 2.16$$

Egalement, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad 2.17$$



Dans cette méthode, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont préférablement développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles.

Avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit. Cependant, un problème fondamental de la FP-LAPW est le traitement des états intermédiaires entre les états de valence et les états de cœur, s'appellent les états de semi-cœur.

2-4 Description et utilisations du code WIEN2k

Le Wien2k est un code de calcul développé par Blaha, Schwartz et Luitz 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, il a été continuellement révisé depuis et a subi plusieurs mises à jour. Les versions lancées plus tard sont nommées selon l'année de leurs parutions (WIEN93, WIEN95 et WIEN97...etc.). Ce code de simulation est un programme informatique écrit en langage fortran et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX, il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode (FP-LAPW). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents et pour chaque calcul nous précisons les procédures importantes et qui sont les suivantes :

2-4-1 Insérer les paramètres importants

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

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

2-4-2 Initialisation

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

NN: C'est un programme qui donne pour chaque atome, la liste de ses premiers voisins et les distances entre les plus proches voisins. Ainsi il permet de déterminer le rayon atomique de la

sphère et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin; le fichier de sortie de ce programme est dénommé cas.outputnn.

SGROUP: Ce programme permet de déterminer le groupe d'espace de la structure qui est définie dans le fichier cas.struct, et tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents, ainsi est produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié dénommé cas.struct-sgroup.

SYMMETRY: est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial et les enregistre dans le fichier dénommé «case.struct_st », ce dernier détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques et met en évidence les nombres quantiques (l, m) pour les harmoniques sphériques matérialisé en fichier « case.in2_st ».

LSTART: ce programme effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différents éléments présents et génère les densités atomiques utilisées ensuite parDSTART, ainsi il détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande et où on doit choisir le potentiel d'échange-corrélation (LSDA ou GGA), aussi ce programme demande la valeur de l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise en Rydberg (Ry).

KGEM: génère une k-mesh dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B et où cette mesh est inscrite dans le fichier « case.klist ».

DSTART: ce programme génère une densité de charge initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou « self-consistent ») par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART, l'information sera écrite dans le fichier «case.clmsum», mais pour le cas des systèmes à spin polarisé, «DSTART» doit être spécifié avec la commande -up (-dn) pour générer les fichiers « case.clmup (dn) ».

2-4-3 Calcul auto-cohérent

Quand les étapes d'initialisation sont terminées, les processus de cycle SCF « Self Consistent Field » est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne « run_lapw », et pour les systèmes à spin polarisé la commande utilisée est « runsp_lapw ». Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation Vxc et où il utilise la densité d'électrons totale comme input.

ORB : Ce programme est à exécuter seulement à DFT+U (GGA+U ou LSDA+U), il calcule le potentiel dépendant des orbitales.

LAPW1 : Calcule les coefficients matriciels de l'Hamiltonien dans la base d'ondes LAPW et trouve par diagonalisation les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Il détermine le niveau de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées de densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

LCORE : Calcul les états de cœur à l'intérieur des sphères M, en ne gardant que la partie sphérique du potentiel.

MIXER : calcul la nouvelle densité électronique en mélangeant les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante.

Ces principales étapes de calcul en utilisant le code de Wien2k sont illustrées sur l'organigramme de la figure (II.2) ci-dessous.

3- Détails de calcul

Le composé étudié cristallise dans une structure cubique avec le groupe spatial Pm3m (# 221), où l'atome Nd est situé à (0, 0, 0), le Cr à la position (0,5, 0,5, 0,5) et les atomes O sont sur les sites (0,5, 0, 0), (0, 0,5, 0) et (0, 0, 0, 0,5). Les rayons de muffin-étain (RMT) non chevauchants sont de 2,50, 1,89 et 1,63 bohr pour les atomes de Nd, Cr et O, respectivement. Le paramètre de coupure de l'onde plane est coupé à $K_{max}=7/RMT$ (où RMT est le rayon moyen des sphères de muffin-étain (MT)). L'expansion (l) du potentiel non sphérique et de la densité de charge dans les sphères MT est effectuée jusqu'à ce que le moment angulaire $l_{max}=10$. Dans la région interstitielle, l'amplitude du plus grand vecteur de densité de charge est l'expansion de Fourier jusqu'à $G_{max}=12 Ry^{-1}$. L'intégration de toute la zone de Brillouin (BZ) est effectuée avec un maillage de $12 \times 12 \times 12$ points k, ce qui correspond à 84 points k dans le coin irréductible. L'énergie de coupure qui définit la séparation des états de valence et du noyau est prise comme -6,0 Ry. En outre, les cycles de calcul autoconsistants sont considérés comme convergeant vers moins de $10^{-4} Ry$.

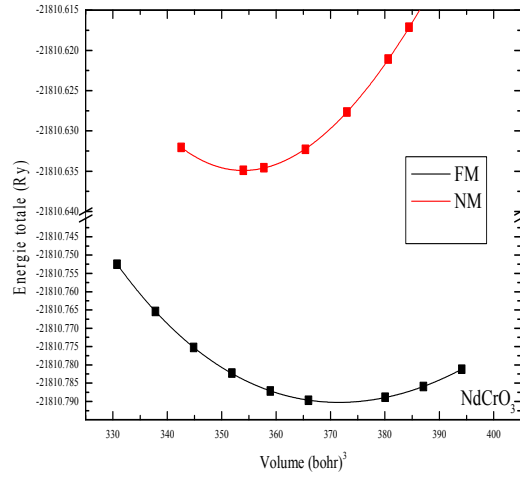


Figure 2.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant GGA-PBE dans différents états énergétiques (FM) et non-magnétique (NM)

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

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ [(V_0/V)^{2/3} - 1]^3 B' + [(V_0/V)^{2/3} - 1]^2 [6 - 4(V_0/V)^{2/3}] \right\} \quad 2.18$$

$$E_{Tot}(V) = E_0(V) + \frac{B_0V}{B'(B'-1)} \left[B_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad 2.19$$

Le module de compressibilité est déterminé par l'équation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad 2.20$$

Les paramètres structuraux sont évalués et sont résumés dans le tableau (II.1) avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles pour comparaison [5-7]. Les valeurs des paramètres du réseau calculées pour la phase ferromagnétique (FM) sont de 3,804 et 3,860 Å en utilisant les approximations GGA-PBE et GGA+U, respectivement (voir tableau II. 1). Nos constantes de réseau calculées sont en excellent accord avec celles données dans les Références [5-7]. En comparant les résultats obtenus du module de compressibilité dans les approximations GGA-PBE et GGA+U, nous pouvons facilement observer que nos résultats de 208,932 GPa pour GGA-PBE et 192,071 GPa pour GGA+U sont proches des données théoriques de 201,4 GPa trouvées par Verma et Kumar [8].

Table 2. 1. Les paramètres structurales a , B et B' de l'oxyde de pérovskite NdCrO_3 en utilisant les approximations GGA-PBE et GGA+U.

Composé	Méthode	Phase	a (Å)	B (GPa)	B'
NdCrO_3	GGA-PBE	NM	3.743	226.452	3.915
	GGA-PBE	AFM	3.957	189.905	4.840
	GGA-PBE	FM	3.803	208.932	3.690
	GGA+U	FM	3.886	192.071	3.887
	Experimental data		3.890 ^a	-	-
	Other theories		3.835 ^b	201.4 ^d	-
			3.840 ^c	-	-

^aRef. [5]^bRef.[6]^cRef.[7]^dRef.[8]

À notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales pour le module de compressibilité B et sa dérivée de pression B' pour le NdCrO_3 en structure cubique rapportées dans la littérature. Donc, pour décrire la stabilité structurale en phase cubique du composé NdCrO_3 , l'énergie de cohésion a été calculée.

L'énergie cohésive (E_c) a été calculée à partir de la différence entre les énergies atomiques totales, calculées pour les configurations de l'état fondamental des atomes de Nd, Cr et O, et l'énergie minimale de composé calculée aux constantes du réseau d'équilibre. Cette quantité mesure la force qui assemble les atomes à l'état solide et reflète la stabilité de la structure. L' E_c du composé NdCrO_3 par unité de formule peut être obtenu à partir de l'équation suivante :

$$E_c = E_{\text{NdCrO}_3} - (E_{\text{Nd}} + E_{\text{Cr}} + 3E_{\text{O}}) \quad 2.21$$

Où E_{NdCrO_3} est l'énergie totale du composé NdCrO_3 et E_X est l'énergie de l'atome isolé X, avec $X = \text{Nd}, \text{Cr}$ et O . Le résultat de l'énergie de cohésion calculée du matériau considéré est négatif de -2,67 Ry, donc l'oxyde de pérovskite NdCrO_3 étudié est chimiquement stable et il peut être synthétisé expérimentalement en phase cubique.

4-2-Propriétés électroniques

4-2-1-Structure de la bande

La structure électronique à polarisation de spin est un outil permettant de décrire les propriétés électroniques d'un composé. Elle révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie) qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de

conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles des composés pour des applications potentiels dans différents dispositifs.

Les structures électroniques polarisées en spin de NdCrO_3 ont été étudiées au niveau des paramètres du réseau d'équilibre obtenus le long de la direction de symétrie élevée dans la première zone de Brillouin au moyen des approximations GGA-PBE, GGA+U et GGA plus Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ-GGA). Les structures électroniques calculées sont illustrées sur la figure (2. 4 (a-c)). L'énergie de Fermi (E_F) est prise à 0,0 eV.

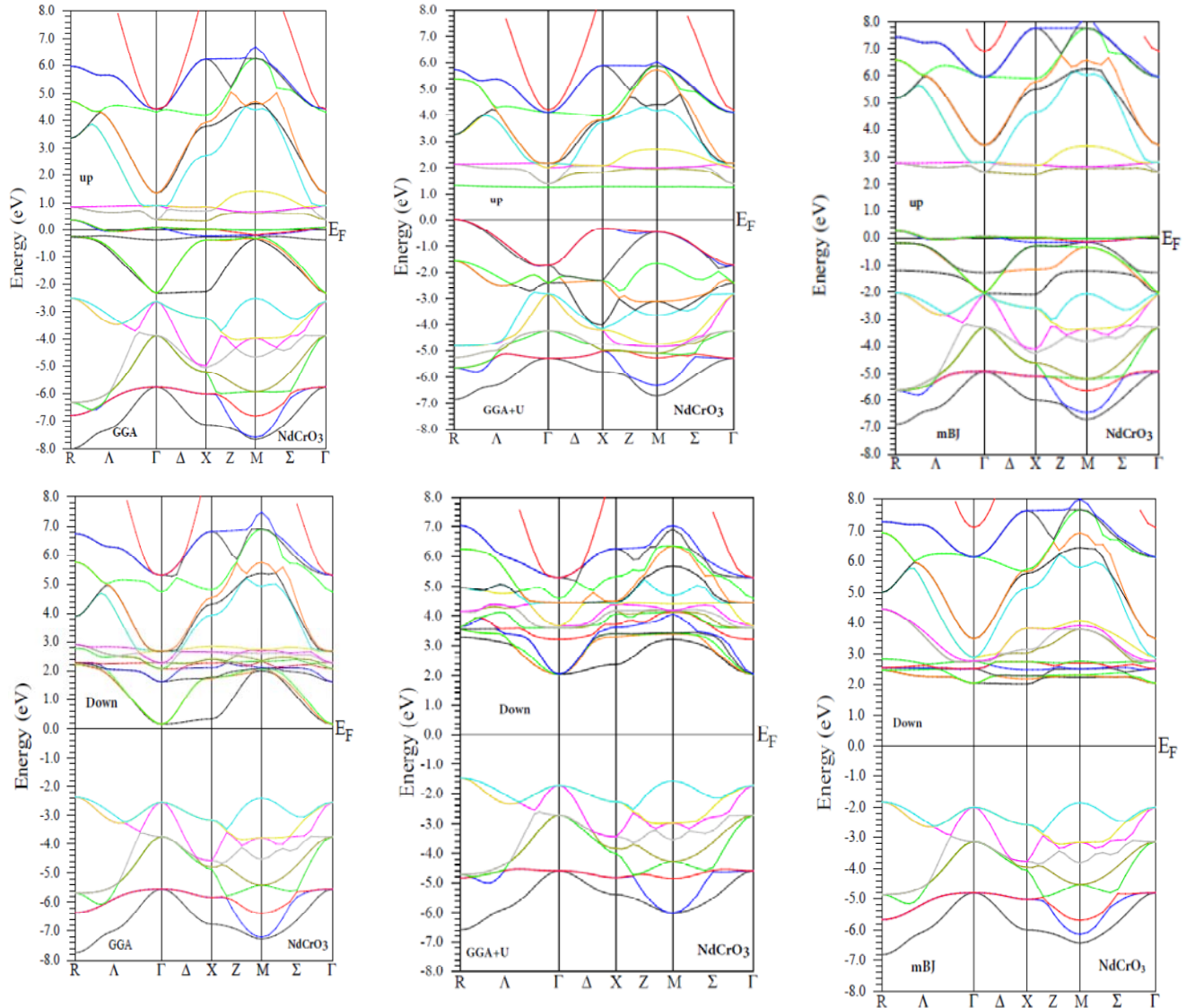


Figure.2. 4. La Structure de bandes de NdCrO_3 pour les spins Hauts et Bas (spin- up and spin down) en utilisant les approximations GGA-PBE, GGA+U et TB-mBJ-GGA.

On peut remarquer que toutes les courbes présentent un écart séparant la conduction et les bandes de valence dans les canaux de spin minoritaires, alors que les bandes de spin majoritaires sont fortement métalliques. On peut déduire de ces structures de bandes que le composé NdCrO_3 a un caractère demi-métallique.

Les bandes interdites indirectes calculées (M- Γ) sont égales à 2,56 eV utilisant la GGA-PBE, 3,43 eV par GGA+U et 3,88 eV utilisant TB-mBJ-GGA.

D'après les résultats obtenus pour la bande d'énergie interdite, on peut voir que la méthode TB-mBJ-GGA donne une bande interdite plus élevée que les deux approximations GGA-PBE et GGA+U. Ceci est attribué au fait que le potentiel TB-mBJ-GGA affecte les positions des états électroniques. Il est connu que la prévision de la bande interdite dans de nombreux isolants et matériaux demi-métalliques est fortement sous-estimée avec GGA et GGA+U [9, 10] alors que l'approximation TB-mBJ-GGA donne une bande interdite plus large et plus exacte comme le prouvent plusieurs études théoriques et expérimentales [11, 12].

4-2-2 Densité des États

Le but de cette section est de comprendre l'origine de la structure des bandes électroniques et de spécifier les différentes hybridations entre les différents états électroniques des éléments présents dans notre composé en utilisant les approximations GGA-PBE, GGA+U et TB-mBJ-GGA. Dans les figures (2. 5 (a-c)), nous avons tracé la densité totale (TDOS) et la densité partielle d'états (PDOS) de l'oxyde de pérovskite NdCrO_3 en phase cubique. Le niveau de Fermi est fixé à une énergie nulle ($E_F=0,0$ eV) indiquée par une ligne noire verticale continue.

On peut remarquer que les profils des courbes de DOSs dans les trois approches sont presque identiques mais la différence n'apparaît que dans les positions des pics et dans la largeur de l'énergie de la bande interdite.

En utilisant l'approche GGA, la figure (2. 5 (a)) montre pour les deux directions de spin que la région de la bande de valence entre -7 eV et -2 eV est principalement constituée des états O-2p avec une contribution minimale des états Cr-3d, alors que la bande de conduction allant de 0,36 eV à 6 eV est principalement due aux orbitales Nd-4f hybridées avec les états Cr-3d et O-2p. De plus, dans les états de spin majoritaire qui traversent le niveau de Fermi, les électrons Nd-4f et Cr-d-t_{2g} appartiennent à ces états, tandis que leurs états spin minoritaire correspondants sont déplacés vers la grande valeur de l'énergie dans la bande de conduction, ce qui génère une bande interdite claire entre les bandes de valence et de conduction.

Pour l'approximation GGA+U (Fig. 2. 5 (b)), la propriété de demi-métal peut également être observée avec une bande interdite plus large au niveau du canal de spin minoritaire par rapport à la méthode GGA-PBE. En fait, l'effet de la correction de corrélation électronique dans la méthode GGA+U améliorera la localisation des orbitales Nd-4f et Cr-3d et poussera les états inoccupés vers des niveaux d'énergie plus élevés qui augmenteront la bande interdite.

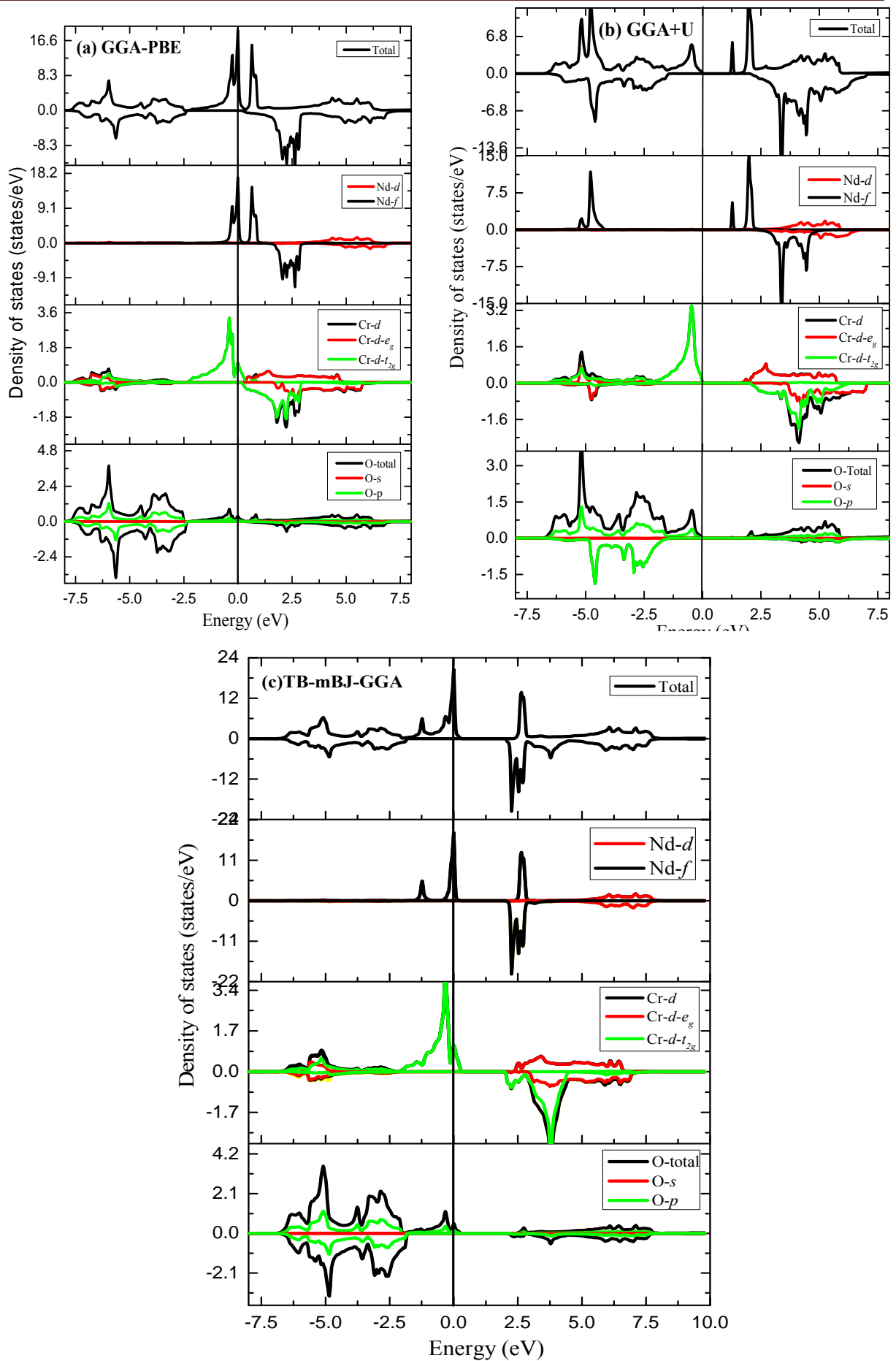


Figure 2.5. Densité d'états totale et partielle du NdCrO_3 calculée par les approximations (a) GGA-PBE, (b) GGA+U et (c) TB-mBJ-GGA.

De plus, l'oxyde de pérovskite NdCrO_3 conserve sa demi-métallicité grâce à la méthode TB-mBJ-GGA. Nous pouvons voir sur la figure (2. 5 (c)) que les états de spin majoritaire au niveau de Fermi sont principalement dus aux états Nd-4f et Cr-3d avec une contribution hebdomadaire des états O-2p, tandis que dans le canal spin minoritaire, nous observons une bande interdite plus large que les approches GGA et GGA+U égale à 3,88 eV. Nous pouvons conclure que le potentiel d'échange Becke-Johnson modifié GGA plus Tran-Blaha reproduit bien la demi-métallicité de ce composé. Les résultats obtenus par la méthode TB-mBJ-GGA sont proches de la réalité car cette approximation fournit un écart proche de l'écart expérimental.

Enfin, on peut également remarquer que les courbes des TDOS et PDOS dans les deux directions du spin en utilisant les approches GGA-PBE, GGA+U et TB-mBJ-GGA ne sont pas symétriques prouvant le caractère magnétique de notre matériau.

4-3 Propriétés magnétiques

Afin de décrire l'effet de spin sur le matériau NdCrO_3 , nous avons estimé les propriétés magnétiques pour notre recherche théorique.

Les moments magnétiques locaux, interstitiels et totaux calculés pour le composé de perovskite d'oxyde NdCrO_3 en utilisant les approximations GGA-PBE, GGA+U et TB-mBJ-GGA sont regroupés dans le tableau 2. 2.

Table 2. 2. Moments magnétiques partiels, totaux et interstitiels pour NdCrO_3 , en utilisant les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ-GGA.

Material		GGA-PBE	GGA+U	TB-mBJ-GGA
NdCrO_3	$\mu_{\text{Nd}}(\mu_B)$	3.2732	3.0354	3.1595
	$\mu_{\text{Cr}}(\mu_B)$	2.2146	2.5487	2.3643
	$\mu_{\text{O}}(\mu_B)$	0.0215	0.0114	0.0640
	$\mu_{\text{int}}(\mu_B)$	0.4455	0.3832	0.2842
	$\mu_{\text{cell}}(\mu_B)$	5.9977	6.0000	6.0000

On peut observer que la valeur du moment magnétique total par unité de cellule est un nombre entier (6 μ_B) qui confirme le comportement demi-métallique du NdCrO_3 en phase cubique. Comme le montre le tableau 2. 2, le moment magnétique total est principalement dû aux atomes de Nd et de Cr avec une très faible contribution des atomes d'oxygène. Ceci est attribué à la grande division d'échange entre les sous-bandes de spin majoritaire et de spin minoritaire des états Nd-4f et Cr-3d, comme cela a été montré précédemment dans les PDOS (voir Fig. 5 (a-c)). En outre, l'existence d'une interaction d'échange indirecte entre les terres

rare et les métaux de transition via l'anion non magnétique O [13] conduit au magnétisme dans le composé NdCrO_3 . De plus, nos résultats résumés dans le tableau 2. 2 indiquent que le moment magnétique atomique de la terre rare Nd et du métal de transition Cr ont le même signe qui décrit le mécanisme ferromagnétique dans la pérovskite cubique NdCrO_3 . Nous pensons également que l'origine de ce ferromagnétisme est le mécanisme de double échange.

Enfin, le moment magnétique de ce composé est déterminé pour la première fois. Cependant, les résultats obtenus pour le NdCrO_3 sont en bon accord avec ceux obtenus dans des travaux similaires sur les oxydes de pérovskites tels que le PrMnO_3 [14], le CeMnO_3 [15], le $\text{Pr}(\text{Cr}/\text{Fe})\text{O}_3$ [16] et le GdCrO_3 [17], où le moment magnétique total est prédominant pour les deux atomes, terre rare et métal de transition, et il est entier.

4-4 Propriétés optiques

Dans cette section, nous présentons les propriétés optiques de matériau NdCrO_3 en utilisant l'approximation TB-mBJ-GGA car TB-mBJ-GGA donne la bande d'énergie interdite la plus précise comme mentionné ci-dessus [18, 19]. Le composé NaCrO_3 est demi-métallique, nous avons donc introduit dans nos calculs la contribution importante de la transition intrabande spécifiée principalement pour les métaux [20, 21]. Les propriétés optiques étudiées sont basées sur la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ définie par la formule suivante:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad 2.22$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont les parties réelle et imaginaire de $\varepsilon(\omega)$ respectivement et ω est la fréquence angulaire.

Les parties imaginaires de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ sont calculées à partir des éléments de la matrice de moment entre les états électroniques occupés et inoccupés en utilisant l'expression suivante [22] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2}\right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1 - f_j) \times \delta(E_f - E_i - \omega) d^3K \quad 2.23$$

Où e est la charge de l'électron, m est la masse de l'électron, M est l'élément de matrice dipolaire, i est l'état initial, j est l'état final, f_i est la fonction de distribution de Fermi pour le $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron dans les $i^{\text{ème}}$ états.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ est calculée à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ par la relation de Kramers-Kroning :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad 2.24$$

Où P est la valeur principale de l'intégrale.

À partir de la fonction diélectrique, d'autres propriétés optiques importantes sont prédites telles que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ en utilisant les relations suivantes [22-24] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad 2.25$$

$$n(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right)^{1/2} \quad 2.26$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)-1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega)+1}} \right|^2 \quad 2.27$$

Les figures (2. (6-10)) illustrent les propriétés optiques calculées du composé NdCrO_3 pour des valeurs d'énergie allant de 0 à 40 eV. La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ est présentée sur la figure (2.6).

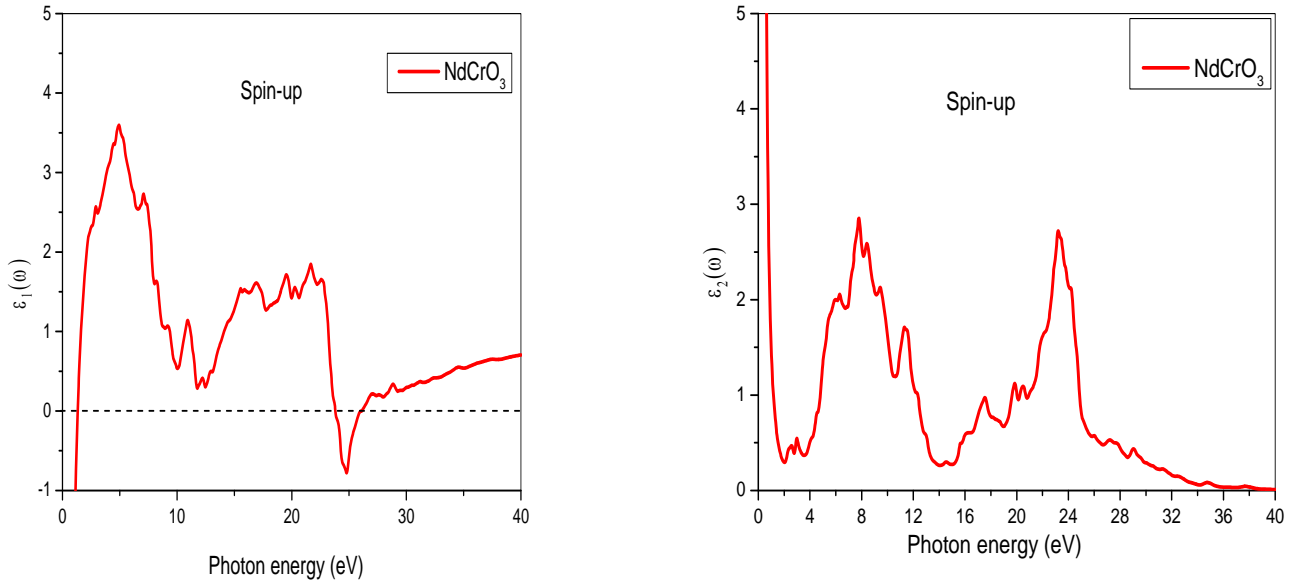


Figure 2. 6. La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe de NdCrO_3 pour la direction de spin majoritaire (spin-up).

À 0 eV, la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(\omega)$ est égale à 3,03. En effet, la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ est inversement liée à l'énergie de la bande interdite du matériau. La valeur importante de $\varepsilon_1(\omega)$ indique une petite valeur de bande interdite [25]. Nos

résultats calculés sont en bon accord avec la valeur de bande interdite calculée de 3,88 eV de NdCrO_3 . Nous pouvons également voir sur la figure (2. 6), que la courbe $\epsilon_1(\omega)$ augmente avec les valeurs énergétiques croissantes jusqu'à atteindre sa valeur maximale, puis diminue jusqu'à des valeurs négatives dans certaines régions énergétiques. Dans ces régions, les ondes électromagnétiques incidentes sont entièrement réfléchies par le milieu. Par conséquent, les deux composés ont un caractère métallique [26, 27].

La dispersion de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est représentée sur la figure (2. 7).

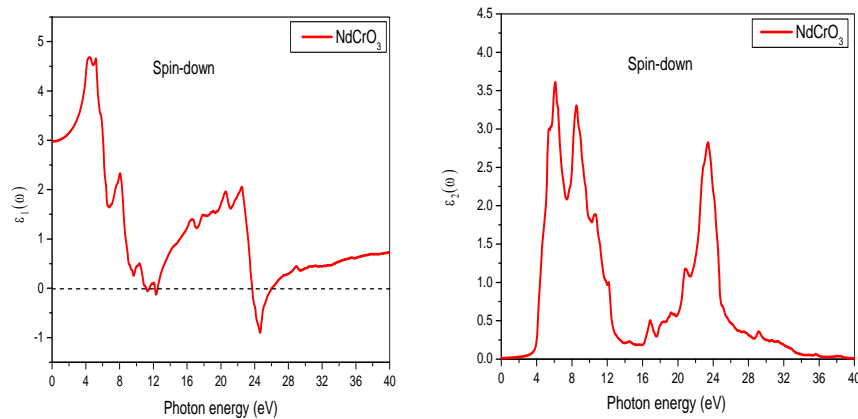


Figure 2. 7. La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe de NdCrO_3 pour la direction de spin minoritaire (spin-down).

On peut voir que le $\epsilon_2(\omega)$ de spin minoritaire commence à 3,88 eV, ce qui correspond à l'énergie de la bande interdite de NdCrO_3 . Nous pouvons également voir trois pics intenses situés à 6.10, 8.5 et 23.41 eV correspondant principalement à des transitions électroniques de la bande de valence maximale de l'état occupé O-2p à la bande de conduction minimale des états inoccupés Nd (4f) et Cr ($d-t_{2g}$), comme il est illustré sur la figure (2. 5) en utilisant la méthode TB-mBJ-GGA.

Les spectres d'absorption calculés sont présentés dans la figure (2.8). On observe dans cette figure que le premier pic d'absorption commence à 3,88 eV. Cette valeur est identique à la valeur de la bande interdite fondamentale de NdCrO_3 obtenues par approximation TB-mBJ-GGA, comme on l'a vu plus haut dans les figures (2. 3) et (2. 4). Cette valeur correspond à la longueur d'onde située à 319,55 nm, correspondant principalement aux transitions interbandes des bandes de valence les plus élevées vers les bandes de conduction les plus basses (Fig. 2. 5). En effet, le composé NdCrO_3 ayant une absorption de lumière importante dans une large gamme d'ultraviolets allant de 319,55 à 32,29 nm. Par conséquent, le matériau NdCrO_3 peut être appliqués dans des dispositifs optoélectroniques dans la région ultraviolet.

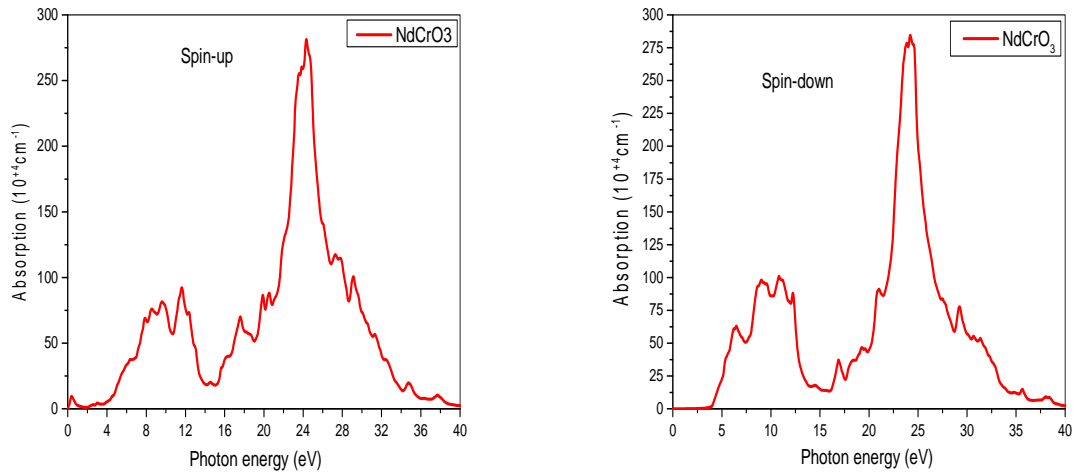


Figure 2. 8. Le Coefficient d'absorption de NdCrO_3 pour les deux directions de spin

Dans les figures (2. 9) et (2. 10), nous présentons la variation de la réflectivité et de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie.

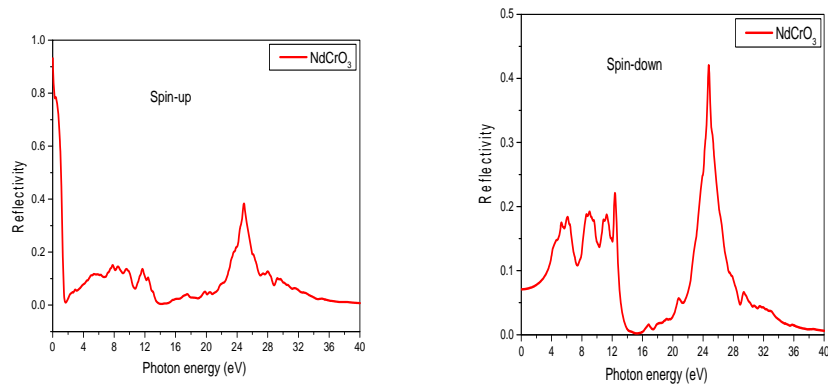


Figure 2. 9. La réflectivité de l'oxyde de pérovskite NdCrO_3 pour les deux directions des spins.

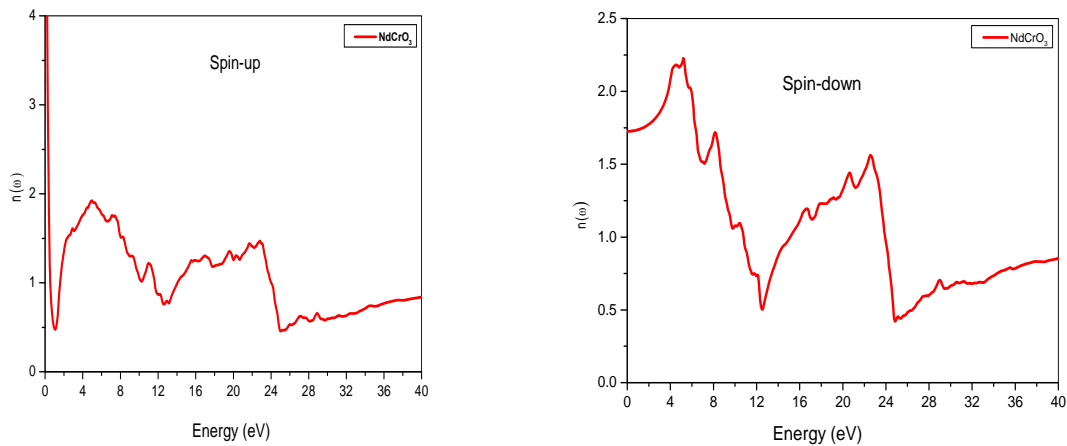


Figure 2. 10. L'indice de réfraction de l'oxyde de pérovskite NdCrO_3 pour les deux directions des spins.

On peut remarquer que la réflectivité est considérablement améliorée dans l'intervalle d'énergie compris entre 4 et 36 eV, en raison des transitions interbandes qui correspondent au domaine de l'ultraviolet. Nos résultats indiquent également que les courbes de réflectivité et d'indice de réfraction suivent de près les courbes de la fonction diélectrique. Les pics de réflectivité à 8.99, 12.39 et 24.80 eV pour le NdCrO₃ sont clairement liés aux pics observés sur le site $\epsilon(\omega)$.

En outre, la valeur statique de l'indice de réfraction à la fréquence zéro $n(0)$ est égale à 1,72 pour le composé NdCrO₃ (voir figure 2. 10), ce qui est en parfait accord avec la valeur statique de l'indice de réfraction calculée par la racine carrée de la partie réelle de la fonction diélectrique à 0 eV ($n(0)=\sqrt{2,98}=1,72$ pour NdCrO₃).

References

- [1] R A De Groot, F M Mueller, P G Van Engen and K H J Buschow Phys. Rev. Lett. 50 2024 (1983)
- [2] W de van Roy Boeck, J Das, V Motsnyi, Z Liu, L Lagae, H Boeve, K Dessen and G Borghs Semicond. Sci. Technol. 17 342 (2002)
- [3] M Singh, H S Saini, J T Hakur, A H Reshak, M K Kashyap J. Solid State Chem. 208 71 (2013)
- [4] H S Saini, M Singh, A H Reshak and M K Kashyap Comput. Mater. Sci. 74 114 (2013)
- [5] A Wold and R Ward J. Am. Chem. Soc. 76 1029 (1954)
- [6] R L Moreira and A Dias J. Phys. Chem. Solids 68 1617 (2007).
- [7] L Q Jiang, J K Guo, H B Liu, M Zhu, X Zhou, P Wu and C H Li J. Phys. Chem. Solids 67 1531 (2006)
- [8] A S Verma and A Kumar J. Alloys Compd. 541 210 (2012)
- [9] R K Thapa, Sandeep, M P Ghimire and Lalmanpuia Indian J. Phys. 85 727 (2011)
- [10] S Gong and B G Liu Phys. Lett. A 375 1477 (2011)
- [11] S D Guo and B G Liu Chin. Phys. B 21 017101 (2012)
- [12] M Ayad, F Belkharroubi, F Z Boufadi, M Khorsi, M K Zoubir, M Ameri, I Ameri, Y Al-Douri, K Bidai and D Bensaid Indian J. Phys. (2019), <https://doi.org/10.1007/s12648-0159-01518-3>
- [13] M Houari, B Bouadjemi, S Haid, M Matougui, T Lantri, Z Aziz, S Bentata and B Bouhafis Indian J. Phys. (2019), <https://doi.org/10.1007/s12648-019-01480-0>
- [14] B Bouadjemi, S Bentata, A Abbad, W Benstaali and B Bouhafis Solid State Commun. 168 6 (2013)
- [15] S Berri, D Maouche, M Ibrir and B Bakri Mater. Sci. Semicond. Process. 26 199 (2014)
- [16] M Rezaiguia, W Benstaali, A Abbad, S Bentata and B Bouhafis J. Supercond. Nov. Magn. 30 2581 (2017)
- [17] S Terkhi, S Bentata, Z Aziz, T Lantri and B Abbar Indian J. Phys. 92 847 (2018)
- [18] Wooten, F.: Optical Properties of Solids. Academic Press, New York (1972)
- [20] Jalilian, J.: J. Alloys Compd. **626** 277 (2015)
- [21] Erbarut, E.: Solid State Commun. **127** 515 (2003)
- [22] Khenata, R., Bouhemadou, A., Sahnoun, M., Reshak, A.H., Baltache, H., Rabah, M.: Comput. Mater. Sci. **38** 29 (2006)
- [23] Murtaza, G., Amin, B., Arif, S., Maqbool, M., Ahmad, I., Afaq, A., Nazir, S., Imran, M., Haneef, M.: Comput. Mater. Sci. **58** 71 (2012)
- [24] Penn, D. : Phys. Rev. **128** 2093 (1962).
- [25] Abbad, A., Benstaali, W., Bentounes, H. A., Bentata, S., Belaidi, A. : Comp. Mater. Sci. **70** 19 (2013).
- [26] Bouadjemi, B., Bentata, S., Abbad, A., Benstaali, W., Solid. State. Commun. **207** 9 (2015)

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail de recherche réalisé dans cette présente mémoire est consacré à l'étude de matériau pérovskite cubique en utilisant le calcul ab-initio basés sur la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT implémenté dans le code Wien2K. Cette étude est réalisée au sein du Laboratoire de Technologies et Propriétés des Solides « LTPS », de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, dirigé par le professeur CHOUIAH Abd ELKADER.

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de l'oxyde de pérovskite NdCrO_3 via les approximations GGA-PBE, GGA plus paramètre de Hubbard corrélé (GGA+U) et GGA plus Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ-GGA). Ce travail revêt un caractère original car il étudie un composé qui n'est jamais été traité auparavant théoriquement.

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales et à la phase magnétique la plus stable de notre composé. Le paramètre de réseau d'équilibre, le module de compressibilité, sa dérivée première et l'énergie totale minimale ont été calculés pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM). L'analyse structurale a révélé que l'état FM est l'état le plus stable du matériau NdCrO_3 .

Pour les propriétés électroniques, nous avons calculé la structure de bande et la densité d'états. Les résultats obtenus ont montré un comportement demi-métallique ferromagnétique pour le composé étudié avec une bande interdite indirecte dans la direction de spin minoritaire. La valeur entière du moment magnétique total de $6,0 \mu\text{B}$ confirme la demi-métallicité pour le matériau considéré. Par conséquent, nos résultats prévisionnels indiquent que la pérovskite cubique NdCrO_3 pourrait être un nouveau matériau pour la technologie spintronique. Concernant les propriétés optiques, nos prédictions obtenues pour la fonction diélectrique, l'absorption et la réflectivité indiquent que le composé NdCrO_3 a des potentiels d'applications technologiques optoélectronique dans le domaine d'ultraviolets.

Les perspectives de ce travail sont multiples et variées. On envisage:

- d'employer le code Boltz-TraP et le code GIBS pour étudier les propriétés thermoélectrique et thermodynamiques de ce composé.
- faire des études ab-initio de d'autres oxydes de pérovskites tout aussi intéressants de par leurs propriétés.