

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



جامعة عبد الحميد بن باديس  
مدرسة العلوم و التكنولوجيا

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN-BADIS DE MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



UNIVERSITE  
Abdelhamid Ibn Badis  
MOSTAGANEM

Laboratoire d'Elaboration et  
Mécanique et Métallurgique



Caractérisation Physico  
des Matériaux

# THESE

En vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT 3<sup>ème</sup> Cycle**

Filière : Génie Electrique

Spécialité : Matériaux Optoélectroniques et Energie

Présentée par

**LABDELLI Abbas**

**Etude *ab-initio* des propriétés optoélectroniques  
et magnétiques de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$**

Soutenue publiquement, le 06 Octobre 2019, devant le jury composé de

Président	Mr. Nouredine BENDERDOUCHE	Pr.	Université de Mostaganem
Encadreur	Mr. Abdelkader BOUKORTT	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur	Mme. Nawal SAIDI	M.C.A	Université de Mostaganem
Examineur	Mr. Hamza BENNACER	M.C.A	Université de M'sila

Année Universitaire : 2019-2020

## ***Ils ont dit...***

*« Si vous voulez trouver les secrets de l'univers, pensez en termes d'énergie, de fréquence, d'information et de vibration »*

**Nikola Tesla**

*« Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées »*

**Marie Curie**

*« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi ! »*

**Albert Einstein**

*Il n'y a pas d'âge pour apprendre. Et s'il y avait un jour où l'homme cesserait d'apprendre, ça serait le jour où il rendra son âme.*

**Madiou Diallo**

*J'ai appris que le courage n'est pas l'absence de peur, mais le fait de triompher d'elle. L'homme courageux n'est pas celui qui ne ressent pas la peur, mais celui qui la vainc.*

**Nelson Mandela**

# *Dédicace*

*A la mémoire de ma mère et de mon père*

*A ma femme*

*A mes filles*

*(Melissa Rania, Hidayet Marine et Zoulikha Imène)*

*A mon Directeur de thèse*

*A toute personne m'ayant donnée la main de près ou de loin*

*A tous les Hommes de paix*

*A tous les malades*

*A tous les diminués de ce monde*

# **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico-Mécanique et Métallurgique des Matériaux (E.C.P.3M) de la faculté des sciences et de la technologie de l'université Abdelhamid Ibn-Badis de Mostaganem dirigé par Professeur A. BOUKORTT. Je tiens à le remercier en tout premier lieu pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir dirigé cette thèse. Tout au long de ces 3 années, il a su orienter mes recherches aux bons moments et me prodiguer ses conseils avisés qui ont permis d'aboutir à la production de cette thèse. Pour tout cela, sa confiance et sa disponibilité, je le remercie vivement.*

*Je remercie Monsieur Nouredine Benderdouche, professeur à l'Université Abdelhamid Ibn-Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury. Que les Docteurs Nawal Saidi et Hamza Bennacer respectivement professeurs aux Universités de Mostaganem et de M'sila, trouvent ici toute ma gratitude pour avoir accepté le travail d'examineur en apportant une analyse détaillée du manuscrit. Je remercie vivement ces deux personnes pour l'intérêt qu'elles ont porté à ce travail et pour le regard critique qu'elles y ont apporté.*

*Cette thèse ne serait pas ce qu'elle est sans l'encadrement actif, dont j'ai bénéficié, des membres du Laboratoire ECP3M, je citerai entre autres les Docteurs Said Meskine, Youcef Ben Aissa Chérif et Hamza Abbassa, ainsi que Monsieur Abdelhadi Hammou, l'ingénieur du laboratoire.*

*Que toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse, aussi bien par les discussions que j'ai eues la chance d'avoir avec elles, leurs suggestions ou contributions, soient ici remerciées.*

*Enfin, un remerciement spécial va à l'encontre de mes colocataires pour leur soutien dans les moments difficiles et pour la belle ambiance et l'esprit fraternel qu'ils ont créés durant ces 3 années.*

**Abbes Labdelli**

# Résumé

Nous avons étudié les propriétés optoélectroniques et magnétiques de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  ainsi que ses composés parents, le  $BaRuO_3$  et le  $GdRuO_3$  en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation du gradient généralisée (GGA) a été utilisée pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. Les approximations  $GGA+U$ ,  $mBJ+U$ ,  $mBJ+U+SOC$  et  $GGA+U+SOC$  ont été elles aussi utilisées pour la suite des calculs.

Il s'est avéré que  $BaRuO_3$  est demi-métallique ferromagnétique,  $GdRuO_3$  est un semi-conducteur antiferromagnétique de type A et l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  est demi-métallique dans la phase cubique et, isolant de *Mott* d'une part, et semi-conducteur d'autre part dans la phase orthorhombique.

Les propriétés optiques ont été étudiées en déterminant la fonction diélectrique complexe à partir de laquelle sont obtenus les autres paramètres qui en dérivent.

Les résultats obtenus s'accordent très bien avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

# Abstract

We have studied the optoelectronic and magnetic properties of the  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  alloy and its parent compounds, the  $BaRuO_3$  and the  $GdRuO_3$  using the linearized augmented plane wave method with a total potential (FP-LAPW) based on the theory of functional density (DFT). The generalized gradient approximation (GGA) was used to treat the exchange and correlation potential. The GGA+ $U$ , mBJ+ $U$ , mBJ+ $U$ +SOC approximations and GGA+ $U$ +SOC were also used for further calculations.

It was been found that the  $BaRuO_3$  is a half-metallic ferromagnetic, the  $GdRuO_3$  is a semiconductor antiferromagnetic A-type and the  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  alloy is a half-metallic in the cubic phase, and, Mott insulator for  $x=0.875$  and semiconductor for  $x=1$  in the orthorhombic phase.

The optical properties were studied by the calculation of the complex dielectric function from which are obtained the other parameters derived from it.

The obtained results are in a good agreement with other theoretical and experimental work.

## ملخص

لقد درسنا الخصائص الالكترو بصرية و المغناطيسية للخليط  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  بالإضافة للمركبات الاصلية  $GdRuO_3$  و  $BaRuO_3$  باستخدام طريقة الامواج السطحية التصاعدية الخطية مع الامكانيات الاجمالية (FP-LAPW) استنادا الى النظرية الدالية للكثافة (DFT). استعملنا ايضا طريقة المعامل التعميمي التقريبي (GGA) من اجل معالجة و تبادل العلاقة المحتملة. التقديرات التقريبية ( $mBJ+U$ ,  $GGA+U$ ,  $mBJ+U+SO$ ,  $GGA+U+SO$ ) استعملت ايضا من اجل انجاز باقي التقديرات.

لاحظنا ان  $BaRuO_3$  مركب نصف معدني مغناطيسي بينما  $GdRuO_3$  هو مركب نصف ناقل مضاد للانجذاب المغناطيسي من الصنف أ. اما السبيكة  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  فهي نصف معدنية عندما تكون البنية على شكل مكعب ثم يصبح عازلا من اجل  $x = 0.875$  و نصف ناقل من اجل  $x = 1$  وذلك عندما تكون البنية على شكل معين متعامد المحاور.

# Table de matières

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
Références bibliographiques .....	6
<b>I. Les matériaux pérovskites et leurs alliages</b> .....	<b>7</b>
I.1. Introduction .....	7
I.2. Les matériaux pérovskites.....	8
I.2.1. La structure perovskite $ABX_3$ .....	8
I.2.2. La structure perovskite $ABO_3$ .....	9
I.2.2.1. La structure perovskite idéale.....	11
I.2.2.2. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....	14
I.2.2.2.a. facteur de tolérance t.....	14
I.2.2.2.b. L'ionicité des liaisons anions-cations.....	15
I.2.3. Pérovskite tétragonale .....	15
I.2.4. Pérovskite rhomboédrique.....	16
I.2.5. Pérovskite orthorhombique.....	16
I.2.6. Pérovskite monoclinique et triclinique.....	16
I.2.7. Polymorphisme.....	17
I.2.8. Les propriétés physiques des pérovskites.....	17
I.2.8.1. Les propriétés diélectriques.....	17
I.2.8.2. Les propriétés piézoélectriques.....	18
I.2.8.3. Les propriétés pyroélectriques.....	18
I.2.8.4. Les propriétés ferroélectriques.....	18
I.2.8.5. Les propriétés magnétiques.....	19
I.2.8.5.a. Découverte du phénomène magnétique.....	19
I.2.8.5.b. Classes des matériaux magnétiques.....	20
I.2.8.5.c. Le phénomène « ferromagnétisme ».....	21
I.2.8.6. L'antiferromagnétisme.....	21
I.2.8.7. Les propriétés multiferroïques.....	21
I.2.8.8. Les propriétés isolantes, semi-conductrices, conductrices et supraconductrices.....	22
I.3. Les pérovskites et leurs alliages .....	23
I.3.1. Introduction.....	23
I.3.2. Pérovskites de type AT-MT- $O_3$ .....	23
I.3.3. Pérovskites de type TR-MT- $O_3$ .....	23
I.3.4. Alliages de type TR/AT-MT- $O_3$ .....	24
I.4. Applications technologiques des matériaux pérovskites .....	24
Références bibliographiques .....	26
<b>II. Méthodes et concepts</b> .....	<b>29</b>
<b>II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (D.F.T)</b> .....	<b>29</b>
II.1.1. Introduction .....	29

II.1.2. Description des états électroniques.....	30
II.1.2.1. Résolution de l'équation de Schrödinger et la fonction d'onde.....	30
II.1.2.2. Construction de l'opérateur Hamiltonien .....	30
II.1.3. Les différentes approximations proposées pour la résolution de l'équation de Schrödinger .....	31
II.1.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	31
II.1.3.2. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) .....	32
II.1.3.3. Premier théorème de Hohenberg-Kohn .....	32
II.1.3.4. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn .....	33
II.1.3.5. Equations de Kohn-Sham pour une particule.....	34
II.1.3.6.a. L'Approximation de la Densité Locale (LDA).....	38
II.1.3.6.b. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	39
II.1.3.6.c. L'approximation DFT+U.....	40
II.1.3.6.d. Approximation mBJ (modified Beck-Johnson) .....	42
II.1.3.7. La self-Consistance dans les calculs de la DFT.....	43
<b>II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....</b>	<b>45</b>
II.2.1. Introduction .....	45
II.2.2. La méthode APW.....	45
II.2.3. La méthode LAPW .....	48
II.2.4. Principe de la méthode FP-LAPW .....	48
II.2.5. Potentiel d'échange et de corrélation .....	50
II.2.6. Traitement des effets de spin-orbite .....	51
II.2.7. Amélioration de la méthode FP-LAPW .....	51
II.2.8. Le code Wien2k.....	51
II.2.8.1. L'initialisation.....	52
II.2.8.2. Calcul auto-cohérent (self-consistant).....	52
II.2.8.3. Détermination des propriétés de l'état fondamental .....	53
Références bibliographiques .....	55
<b>III. Résultats et discussion .....</b>	<b>57</b>
<b>III.I. Etude des composés parents de l'alliage <math>Gd_xBa_{1-x}RuO_3</math>.....</b>	<b>57</b>
III.I.1. Introduction .....	57
III.I.2. Présentation des composés $BaRuO_3$ et $GdRuO_3$ .....	57
III.I.2.1. La pérovskite $BaRuO_3$ .....	57
III.I.2.2. L'ortho-pérovskite $GdRuO_3$ .....	58
III.I.3. Détails de calcul .....	59
III.I.4. Les propriétés structurales.....	61
III.I.4.1. Structures cristallographiques des pérovskites $BaRuO_3$ et $GdRuO_3$ .....	62
III.I.4.1.a. La phase cubique.....	63
III.I.4.1.b. La phase orthorhombique.....	63
III.I.4.2. Propriétés structurales à l'équilibre des composés $BaRuO_3$ et $GdRuO_3$ .....	63
III.I.4.2.a. Propriétés structurales à l'équilibre pour le composé $BaRuO_3$ .....	64
III.I.4.2.b. Propriétés structurales à l'équilibre pour le composé $GdRuO_3$ .....	65

---

III.I.5. Les propriétés magnétiques des composés $\text{BaRuO}_3$ et $\text{GdRuO}_3$ .....	67
III.I.6. Les propriétés électroniques des composés $\text{BaRuO}_3$ et $\text{GdRuO}_3$ .....	68
III.I.6.1. La structure de bande.....	68
III.I.6.2. La densité des états électroniques.....	72
III.I.6.3. Les distributions des densités de charge et de spin.....	75
III.I.7. Les propriétés optiques des composés $\text{BaRuO}_3$ et $\text{GdRuO}_3$ .....	77
<b>III.2. Etude de l'alliage <math>\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3</math> .....</b>	<b>84</b>
III.2.1. Introduction.....	84
III.2.2. Détail de calcul.....	85
III.2.3. La stabilité structurale de l'alliage $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$ .....	86
III.2.4. La stabilité magnétique de l'alliage $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$ .....	88
III.2.5. L'énergie de formation de l'alliage $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$ .....	89
III.2.6. L'influence des concentrations sur les distances interatomiques.....	90
III.2.7. Les propriétés magnétiques.....	92
III.2.8. Les propriétés électroniques.....	93
III.2.8.1. Structures de bandes.....	94
III.2.8.1.a. Bandes d'énergie de l'alliage $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$ dans la phase cubique.....	94
III.2.8.1.b. Bandes d'énergie de $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$ dans la phase orthorhombique.....	95
III.2.8.2. Densité d'états électroniques de $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$ .....	98
III.2.8.3. Densité de charges électroniques de $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$ .....	101
III.2.8.4. Densité de spins électroniques de $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$ .....	104
III.2.9. Les propriétés optiques de l'alliage $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$ .....	106
III.2.9.1. Propriétés optiques de $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$ dans la phase cubique.....	108
III.2.9.2. Propriétés optiques de $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$ dans la phase orthorhombique.....	113
Références bibliographiques.....	121
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>123</b>

# Table de figures

<b>Fig. I.1.</b> Pérovskites à l'état naturel : (a) sodalite ; (b) clinocllore ; (c) Dysanalyte et (d) Knopite .....	8
<b>Fig.I.2.</b> Description schématique de la structure cristalline $ABX_3$ .....	9
<b>Fig.I.3.</b> Cristallochimie de substitution multiple des ions dans la pérovskite.....	10
<b>Fig.I.4.</b> Propriétés des pérovskites $ABO_3$ en fonction des substitutions des cations A et B.....	11
<b>Fig.I.5.</b> Les deux différentes façons de représenter la structure pérovskite $ABO_3$ cubique.....	13
<b>Fig.I.6.</b> Maille de la Pérovskite simple $ABO_3$ .....	14
<b>Fig. I.7.</b> Classes cristallines et propriétés électriques.....	19
<b>Fig.I.8.</b> Ordre magnétique : a) ferromagnétique, b) antiferromagnétique, c) ferrimagnétique.....	20
<b>Fig.II.1.1.</b> Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.....	36
<b>Fig.II.1.2.</b> Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	37
<b>Fig.II.1.3.</b> Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle.....	44
<b>Fig.II.2.1.</b> Répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....	46
<b>Fig.II.2.2.</b> Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.....	50
<b>Fig.II.2.3.</b> L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).....	54
<b>Fig.III.1.1.</b> La structure cubique (Pm-3m) du composé $BaRuO_3$ .....	58
<b>Fig.III.1.2.</b> La structure orthorhombique (Pnma) du composé $GdRuO_3$ .....	59
<b>Fig.III.1.3.</b> Représentations schématiques de l'arrangement des spins de l'élément Ru dans les états (a) AFM-I, (b) AFM-II, (c) AFM-III et (d) FM du composé $BaRuO_3$ .....	62
<b>Fig.III.1.4.</b> Représentations schématiques de l'arrangement des spins des éléments Gd et Ru dans les états : (a) AFM-A, (b) AFM-C, (c) AFM-G et (d) FM du composé $GdRuO_3$ .....	62
<b>Fig.III.1.5.</b> Structures : (a) cubique pour $BaRuO_3$ et (b) orthorhombique pour $GdRuO_3$ .....	63
<b>Fig.III.1.6.</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la pérovskite $BaRuO_3$ .....	65
<b>Fig.III.1.7.</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la pérovskite $GdRuO_3$ .....	66
<b>Fig.III.1.8.</b> Les structures de bande d'énergie de $BaRuO_3$ .....	70
<b>Fig.III.1.9.</b> Les structures de bande d'énergie de $GdRuO_3$ .....	71
<b>Fig.III.1.10.</b> Les densités des états électroniques du composé $BaRuO_3$ .....	73
<b>Fig.III.1.11.</b> Les densités des états électroniques du composé $GdRuO_3$ .....	74
<b>Fig.III.1.12.</b> Distributions de la densité : (a) de charge et (b) de spin, du composé $BaRuO_3$ .....	76
<b>Fig.III.1.13.</b> Distributions de la densité : (a) de charge et (b) de spin, du composé $GdRuO_3$ .....	76
<b>Fig.III.1.14.</b> Propriétés optiques de $BaRuO_3$ calculées avec GGA+U le long de l'axe des x .....	80
<b>Fig.III.1.15.</b> Propriétés optiques de $GdRuO_3$ calculées avec mBJ+U+SOC le long des 3 axes .....	83
<b>Fig.III.2.1.</b> Structure cristalline de 40 atomes pour les composés: (a) $BaRuO_3$ et (b) $GdRuO_3$ .....	84
<b>Fig.III.2.2.</b> Diagramme de phases structurales de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ .....	87
<b>Fig.III.2.3.</b> Variation des paramètres du réseau en fonction de « x » dans $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ .....	87
<b>Fig.III.2.4.</b> Stabilité magnétique de phase de l'alliages $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans les structures cubique et orthorhombique avec l'approximation GGA+U+SO.....	89
<b>Fig.III.2.5.</b> Distance entre proches voisins des structures cristallines de $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans la phase cubique..	91

<b>Fig.III.2.6.</b> Distance entre proches voisins des structures cristallines de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans la phase orthorhombique .....	92
<b>Fig.III.2.7.</b> Représentation schématique des moments magnétiques de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ .....	93
<b>Fig.III.2.8.</b> Structure de bandes d'énergie de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans la phase cubique.....	96
<b>Fig.III.2.9.</b> Représentation de l'énergie du gap de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ en fonction des concentrations « x » dans la phase cubique.....	97
<b>Fig.III.2.10.</b> Structure de bandes d'énergie de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans la phase orthorhombique .....	97
<b>Fig.III.2.11.</b> Représentation de l'énergie du gap de $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ en fonction des concentrations « x » dans la phase orthorhombique.....	98
<b>Fig.III.2.12.</b> Densités totale et partielle des états électroniques de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans les phases cubique et orthorhombique.....	101
<b>Fig.III.2.13.</b> Densités de charges de $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans les phases cubique et orthorhombique pour toutes les concentrations x .....	103
<b>Fig.III.2.14.</b> Densités de spins de $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans les phases cubique et orthorhombique pour toutes les concentrations x .....	105
<b>Fig.III.2.15.</b> Représentation des constantes diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et $\epsilon_1 max$ de $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans la phase cubique .....	111
<b>Fig.III.2.16.1.</b> Propriétés optiques de $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans la phase cubique : (a) partie réelle $\epsilon_1$ , (b) partie imaginaire $\epsilon_2$ .....	112
<b>Fig.III.2.16.2.</b> Propriétés optiques de $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans la phase cubique en fonction de E (eV) et en fonction de $\lambda$ (nm).....	113
<b>Fig.III.2.17.1.</b> Propriétés optiques de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans la phase orthorhombique calculées avec le formalisme GGA+U+SOC le long des 3 axes principaux : (a <sub>1</sub> ) partie réelle $\epsilon_1$ correspondant à $x=0.875$ , (a <sub>2</sub> ) partie réelle $\epsilon_1$ correspondant à $x=1$ , (b <sub>1</sub> ) partie imaginaire $\epsilon_2$ correspondant à $x=0.875$ et (b <sub>2</sub> ) partie imaginaire $\epsilon_2$ correspondant à $x=1$ .....	117
<b>Fig.III.2.17.2.</b> Propriétés optiques de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans la phase orthorhombique calculées avec le formalisme GGA+U+SOC le long des 3 axes principaux : (c <sub>1</sub> ) coefficient d'absorption $\alpha$ en fonction de E (eV) correspondant à $x=0.875$ , (c' <sub>1</sub> ) coefficient d'absorption $\alpha$ en fonction de $\lambda$ (nm) correspondant à $x=0.875$ , (c <sub>2</sub> ) coefficient d'absorption $\alpha$ en fonction de E (eV) correspondant à $x=1$ et (c' <sub>2</sub> ) coefficient d'absorption $\alpha$ en fonction de $\lambda$ (nm) correspondant à $x=1$ .....	118
<b>Fig.III.2.17.3.</b> Propriétés optiques de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans la phase orthorhombique calculées avec le formalisme GGA+U+SOC le long des 3 axes principaux : (d <sub>1</sub> ) coefficient de réflectivité R en fonction de E (eV) correspondant à $x=0.875$ , (d' <sub>1</sub> ) coefficient de réflectivité R en fonction de $\lambda$ (nm) correspondant à $x=0.875$ , (d <sub>2</sub> ) coefficient de réflectivité R en fonction de E (eV) correspondant à $x=1$ et (d' <sub>2</sub> ) coefficient de réflectivité R en fonction de $\lambda$ (nm) correspondant à $x=1$ .....	119
<b>Fig.III.2.17.4.</b> Propriétés optiques de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans la phase orthorhombique calculées avec le formalisme GGA+U+SOC le long des 3 axes principaux : (e <sub>1</sub> ) indice de réfraction n en fonction de E (eV) correspondant à $x=0.875$ , (e' <sub>1</sub> ) indice de réfraction n en fonction de $\lambda$ (nm) correspondant à $x=0.875$ , (e <sub>2</sub> ) indice de réfraction n en fonction de E (eV) correspondant à $x=1$ et (e' <sub>2</sub> ) indice de réfraction n en fonction de $\lambda$ (nm) correspondant à $x=1$ .....	120

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.....	15
<b>Tableau III.1.1.</b> Les différents paramètres d'entrée inclus dans le calcul des propriétés structurales pour les composés BaRuO <sub>3</sub> et GdRuO <sub>3</sub> .....	61
<b>Tableau III.1.2.</b> Paramètres de réseau optimisés à l'aide de l'approche GGA pour BaRuO <sub>3</sub> en comparaison avec d'autres travaux.....	65
<b>Tableau III.1.3.</b> Paramètres de réseau optimisés avec GGA pour GdRuO <sub>3</sub> en comparaison avec les valeurs expérimentales .....	66
<b>Tableau III.1.4.</b> Les positions atomiques (x, y, z) optimisées avec GGA comparés aux valeurs expérimentales pour GdRuO <sub>3</sub> .....	66
<b>Tableau III.1.5.</b> Résultats des moments magnétiques pour BaRuO <sub>3</sub> en utilisant les approximations GGA et GGA+U.....	68
<b>Tableau III.1.6.</b> Résultats des moments magnétiques pour le composé GdRuO <sub>3</sub> en utilisant les approximations GGA, GGA+U, mBJ+U et mBJ+U+SOC.....	68
<b>Tableau III.2.1.</b> Choix de différents paramètres inclus dans le calcul pour Gd <sub>x</sub> Ba <sub>1-x</sub> RuO <sub>3</sub> .....	86
<b>Tableau III.2.2.</b> Paramètres de réseaux effectués pour les 5 concentration 0≤x≤1 dans la loi de Vegard en utilisant l'approximation GGA+U+SO (U=6 eV).....	86
<b>Tableau III.2.3.</b> Le nombre total (n) d'atomes de Gd <sub>x</sub> Ba <sub>1-x</sub> RuO <sub>3</sub> , son énergie totale $E_f$ (Ryd), les énergies totales/atome pur des éléments Ba, Ru, O et Gd et enfin l'énergie de formation $\Delta E_f$ (Ryd).....	90
<b>Tableau III.2.4.</b> Evolution des distances entre proches voisins en fonction des concentrations .....	91
<b>Tableau III.2.5.</b> Résultats des moments magnétiques (en magnéton de Bohr, $\mu_B$ ) de l'alliage Gd <sub>x</sub> Ba <sub>1-x</sub> RuO <sub>3</sub> en utilisant l'approximation GGA+U+SOC.....	93
<b>Tableau III.2.6.</b> Résultats des valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(\theta)$ ainsi que celles des pics max et leurs positions en (eV) du spectre optique de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon$ dans la phase cubique pour l'alliage Ba <sub>1-x</sub> Gd <sub>x</sub> RuO <sub>3</sub> en utilisant l'approximation GGA+U+SOC le long de l'axe des x.....	111
<b>Tableau III.2.7.</b> Résultats des principales valeurs des pics et leurs positions énergétiques en (eV) du spectre optique de la partie imaginaire $\epsilon_2$ de la phase cubique pour l'alliage Ba <sub>1-x</sub> Gd <sub>x</sub> RuO <sub>3</sub> en utilisant GGA+U+SOC le long de l'axe des x.....	111

## Introduction générale

La Physique des Matériaux est une science qui s'est avérée indispensable, son but est de fournir une compréhension avisée des principales propriétés qui caractérisent les matériaux de l'échelle atomique vers l'échelle microscopique. Elle joue un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques : l'électronique, le stockage de données, les capteurs, les communications, les semi-conducteurs, les supraconducteurs etc...

Au cours des deux dernières décennies, des progrès substantiels ont cependant été réalisés et combinés avec l'avènement de l'informatique, permettant maintenant la fabrication des matériaux avec de nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des modélisations ou des « expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable.

Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum à travers l'étude des diverses possibilités qui se présentent. Ces méthodes ont redonné naissance à la science des matériaux qui s'intéresse en réalité à la matière condensée des solides qui s'avère de plus en plus prometteuse.

Les premières méthodes « quantiques » développées dans ce but, sont celles de *Hartree* et de *Hartree-Fock*. Moyennant certaines approximations, ont transformé la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons.

Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » qui est basée sur les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* (1964), où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour une seule variable la densité électronique, cependant les méthodes *ab-initio* (de *premier-principes*) ont joué un rôle grandissant dans la compréhension des systèmes complexes des solides, la plus connue est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui a souligné un intérêt immense, elle est considérée comme étant la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes.

Très récemment, les matériaux pérovskites de la forme  $ABO_3$  ont été intensivement étudiés à cause de leurs nombreuses applications technologiques et de leurs excellentes propriétés tels que la supraconductivité [1, 2], magnétorésistance colossale [3], transition métal-isolant, piézo-électrique/ferroélectricité [4-6], ferromagnétisme, demi métallicité [7-9] et d'autres propriétés [10, 11].

Bien que ces composés présentent tous à haute température la même structure cubique simple, leur intérêt réside en grande partie dans les distorsions structurales qu'ils peuvent développer à basse température, ou sous l'effet de pression. Ces distorsions peuvent être : ferroélectriques (FE), ferromagnétiques (FM), antiferroélectriques (A-FE), antiferromagnétiques (A-FM), multiferroïques, ou d'autres piézoélectriques, diélectriques...etc., cela dépendra de la taille et de la nature des cations A et B.

Dans cette recherche, nous nous sommes intéressés qu'aux pérovskites ruthénates (à base du ruthénium Ru qui est un métal de transition). Ces ruthénates ont des propriétés variées, certains sont métalliques capables de laisser passer un courant électrique (conducteurs), d'autres sont isolants (gênant la progression d'un courant). Chaque ion ruthénium a un moment magnétique qui peut être considéré comme un petit barreau magnétique. Ces moments peuvent s'aligner magnétiquement d'une manière ordonnée (ferromagnétisme ou antiferromagnétisme) ou peuvent être orientés d'une manière aléatoire (paramagnétisme).

Les pérovskites orthorhombiques  $ARuO_3$  dans le groupe spatial  $Pnma$  avec  $Ru^{4+}$  B-site tétravalent et un métal alcalino-terreux Ca ou Sr ont des propriétés non conventionnelles.  $CaRuO_3$  est paramagnétique avec une température de Curie-Weiss élevée  $\sim 200$  K indicative de fortes corrélations antiferromagnétiques, bien que l'ordre à longue distance ne soit pas détecté par diffraction des neutrons. Inversement,  $SrRuO_3$  est un exemple rare d'un ferromagnétique faiblement itératif avec une  $T_c \sim 164$  K [12].

Ce genre de composés ne diffèrent que par le cation du site A dont les rayons ioniques sont différents,  $Ca^{2+} (1,34 \text{ \AA}) < Sr^{2+} (1,44 \text{ \AA})$ . Ceci perturbe le cadre de  $RuO_3$  et modifie les angles de liaison Ru-O-Ru ainsi que les longueurs de liaison Ru-O [13]. En conséquence, la structure de la pérovskite  $CaRuO_3$  est plus déformée avec une inclinaison octaédrique plus grande. La rotation des unités  $RuO_6$  réduit l'angle de la liaison Ru-O-Ru de  $163^\circ$  pour  $SrRuO_3$  à  $148^\circ$  pour  $CaRuO_3$  bien que la différence décale le système contentieux de l'échange ferromagnétique à antiferromagnétique [14]. On s'attend à ce que la bande de conduction de  $CaRuO_3$  soit plus large que celle de  $SrRuO_3$ ,  $W(CaRuO_3) > W(SrRuO_3)$  et qu'elle améliore ses interactions d'échange électron-électron  $U$  dans la bande très étroite

de SrRuO<sub>3</sub>, provoquant la scission spontanée de la bande et le ferromagnétisme [15].

Toutefois, cela a été réfuté par la récente synthèse à haute pression de BaRuO<sub>3</sub> avec la structure pérovskite cubique Pm-3m [16]. L'argument de la largeur de bande prédit que la structure cubique de haute symétrie devrait avoir une plus étroite bande de conduction et une transition ferromagnétique avec une T<sub>c</sub> supérieure à celle de SrRuO<sub>3</sub>. Toutefois BaRuO<sub>3</sub> subit une transition ferromagnétique à T<sub>c</sub> ~ 60 K, très inférieure à celle de SrRuO<sub>3</sub>[16].

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés physiques de l'alliage pérovskite **Gd<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>RuO<sub>3</sub>** en raison de ses applications prometteuses dans le domaine de l'optoélectronique. Pour cela nous devons atteindre l'état fondamental des composés parents en l'occurrence les pérovskites ruthénates de baryum **BaRuO<sub>3</sub>** et de gadolinium **GdRuO<sub>3</sub>** afin de faire une synthèse comparative des résultats de quelques propriétés physiques de ces composés et de comprendre l'influence de l'effet des cations Ba et Gd sur ces propriétés.

Le ruthénate de baryum de formule chimique BaRuO<sub>3</sub> est un oxyde de baryum et de ruthénium. Il cristallise dans la structure pérovskite et classifié comme étant le polytype des pérovskites de la forme ARuO<sub>3</sub> car il adopte différentes structures cristallines sous l'influence de la température ou sous l'effet de la pression. Ces structures peuvent être hexagonale-4H [17], hexagonale-6H [18], hexagonale-10H [19], rhomboédrique-9R [20] ou cubique Pm-3m [21].

Il faut savoir que l'oxyde BaRuO<sub>3</sub> a été synthétisé à maintes reprises par des chercheurs ; les résultats escomptés ont toujours fait l'unanimité.

*Zhao et al.* [18, 22] ont mentionné en 2007 que l'oxyde BaRuO<sub>3</sub> de structure cristalline rhomboédrique-9R se comporte comme étant un isolant avec un pseudo-gap à la température de 110 K et que cet oxyde devient paramagnétique à caractère métallique à la température de 1000 K et à pression de 36 GPa. Ce résultat est confirmé par *T. W. Noh et al.* [23].

De leur part *Lee et al.* [24] ont non seulement confirmé les résultats de *Zhao et al.*, ainsi que ceux de *Noh et al.*, mais aussi les ont améliorés par cette valeur de 0.1 eV, attribuée au pseudo-gap suscitée. Ils ont aussi affirmé, avoir constaté un comportement métallique pour la phase (4H) à des températures inférieures à 4 K.

*C.-Q. Jin et al.* [25] ont synthétisé la structure cubique de la pérovskite BaRuO<sub>3</sub> de groupe spatial Pm-3m sous la pression de 18 GPa et à la température de 1000 K. Ils ont mentionné que ce composé cubique reste métallique à 4K et présente une transition ferromagnétique à la température de Curie, T<sub>c</sub> = 60 K.

Enfin, il est à noter qu'à pression atmosphérique, le composé  $\text{BaRuO}_3$  a une structure rhomboédrale-9R. Cette structure devient sous la pression de 15 kbar, hexagonale-4H de groupe spatial  $p63/mmc$  qui se transforme à son tour en structure hexagonale-6H à 30 kbar [17].

Pour sa part, le ruthenate de gadolinium de formule chimique  $\text{GdRuO}_3$  est défini aussi comme étant un oxyde de gadolinium et de ruthénium. Le composé  $\text{GdRuO}_3$  a été synthétisé à haute pression par *Alexandra L. Sinclair et al.* [26] en 2013. Il adopte ainsi une structure orthorhombique de groupe d'espace  $Pnma$  avec une distorsion tétraogonale de l'octaèdre  $\text{RuO}_6$  et a un comportement semi-conducteur.

Je rappelle que ce composé n'a jamais fait l'objet d'une étude *ab-initio* à ce jour. C'est pour cette raison que notre intérêt était grandiose pour une étude approfondie de ce composé ortho-pérovskite.

Au cours des dernières années, les alliages de la forme TR/AT-MT- $\text{O}_3$  (Terre rare/ Alcalino-terreux-Métaux de transition-oxygène) ont été intensivement étudiés. Les alliages pérovskites-manganites tels que  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  attirent de plus en plus l'attention des chercheurs en raison de leur propriété magnétorésistance [27]. Il est assez surprenant aussi que cet alliage devienne métallique pour une concentration  $x > 0,2$ . Pour sa part l'alliage  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  avec une concentration  $x \leq 0,05$  cristallise dans la structure orthorhombique de groupe d'espace  $Pbnm$ . Il devient cubique pour  $x \geq 2/3$  [28].

Les alliages sous-stœchiométriques  $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-3/2x}\text{TiO}_3$  ou  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-3/2x}\text{TiO}_3$  souffrent d'une faible conductivité ionique [29]. Les alliages stœchiométriques  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  permettent de pallier à cette déficience, tout en présentant une intéressante évolution structurale d'une symétrie 3D vers une symétrie 2D en fonction de  $x$  [30]. Notre alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  s'inscrit dans ce type d'alliages. Il sera étudié pour la première fois à l'occasion de ce travail. L'objectif principal de cette thèse de Doctorat est de mieux comprendre le phénomène qui suivra la substitution de l'atome de Ba par celui de Gd afin de prédire la structure électronique et les propriétés magnéto-optiques de l'alliage pérovskite  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  pour les concentrations ( $x = 0 ; 0,125 ; 0,5 ; 0,875 ; 1$ ). Ce travail a pour objectif aussi d'étudier l'influence du paramètre d'Hubbard  $U$  et du spin-orbit (SOC) sur les différentes propriétés physiques de cet alliage et de ses composés parents.

Pour aboutir à une meilleure compréhension nous avons subdivisé ce manuscrit en trois chapitres :

- Le premier est consacré à une étude détaillée des « matériaux perovskites et leurs alliages ». Il englobe les différentes structures perovskites adoptées, leurs comportements

physiques influents directement sur les principales propriétés envisagés (structurales, optoélectroniques et magnétiques) et enfin leurs applications technologiques.

- Le deuxième nous fournira l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée, la DFT, et aux concepts de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) qui seront aussi présentés.
- Le troisième chapitre englobe les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales, les propriétés optoélectroniques (structure de bandes, densité d'états électroniques, densité de charge ...) et magnétiques des matériaux pérovskites étudiés et leur comparaison à d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles avec discussions et commentaires sous un contexte descriptif et parfois prédictif.
- Et à la fin de ce travail une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats et les perspectives.

## Références bibliographiques

- [1] T. He, Q. Huang, A. P. Ramirez, Y. Wang, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, M. K. Haas, J. S. Slusky, K. Inumara, H. W. Zandbergen, N. P. Ong, R. J. Cava, *Nature* 411, 54 (2001).
- [2] K. D. Nelson, Z. Q. Mao, Y. Maeno, Y. Liu, *Science* 306, 1151 (2004).
- [3] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature* 395, 677 (1998).
- [4] H. Fu, R. E. Cohen, *Nature A* 403, 281 (2000).
- [5] E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J. M. Triscone, P. Ghosez, *Nature* 452, 732 (2008).
- [6] Y. Yamasaki, H. Sagayama, N. Abe, T. Arima, K. Sasai, M. Matsuura, K. Hirota, D. Okuyama, Y. Noda, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 101, 097204 (2008).
- [7] R. Terki, H. Feraoun, G. Bertrand, H. Aourag., *Phys. Status Solidi B* 242, 1054 (2005).
- [8] S. Cabuk, H. Akkus, A. M. Mamedov, *Physica B* 394, 81 (2007).
- [9] R. Uvic, G. Sudodh, *J. Alloys Compd.* 488, 374 (2009).
- [10] K. Page, T. Kolodiazny, T. Proffen, A. K. Cheetham, R. Seshadri, *Phys. Rev. Lett.* 101, 205502 (2008).
- [11] J.S. Zhou, J. B. Goodenough, *Phys. Rev. Lett.* 89, 087201 (2002).
- [12] J. M. Longo, *Journal of Applied Physics* 39, 1327 (1968).
- [13] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* 32, 751 (1976).
- [14] H. Kobayashi, M. Nagata, R. Kanno, and Y. Kawamoto, *Materials Research Bulletin* 29, 1271 (1994).
- [15] I. Mazin and D. Singh, *Physical Review B* 56, 2556–2571 (1997).
- [16] C.-Q. Jin, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, Q. Q. Liu, J. G. Zhao, L. X. Yang, Y. Yu, R. C. Yu, T. Katsura, A. Shatskiy, and E. Ito, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A.*, 105, 7115 (2008).
- [17] S.-T. HONG and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 128, 251 (1997).
- [18] J. G. Zhao, L. X. Yang, Y. Yu, F. Y. Li, R. C. Yu, Z. Fang, L. C. Chen, and C. Q. Jin, *J. Solid State Chem.* 180, 2816 (2007).
- [19] T. Ogawa and H. Sato, *J. Alloys Compd.* 383, 313 (2004).
- [20] C. Felser and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* 61, 10005 (2000).
- [21] D.-M. Han, X.-J. Liu, S.-H. Lv, H.-P. Li, and J. Meng, *Phys. B Condens. Matter* 405, 3117 (2010).
- [22] J. G. Zhao, L. X. Yang, Y. Yu, F. Y. Li, R. C. Yu, and C. Q. Jin, *J. Solid State Chem.* 181, 1767 (2008).
- [23] T. W. Noh, Y. S. Lee, J. S. Lee, K. W. Kim, J. Yu, G. Cao, J. E. Crow, M. K. Lee, and C. B. Eom, *Phys. C Supercond. Its Appl.* 480, 364–365 (2001).
- [24] Y. S. Lee, J. S. Lee, T. W. Noh, D. Y. Byun, K. S. Yoo, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* 67, 113101 (2003).
- [25] C.-Q. Jin, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, Q. Q. Liu, J. G. Zhao, L. X. Yang, Y. Yu, R. C. Yu, T. Katsura, A. Shatskiy, and E. Ito, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 105, 7115 (2008).
- [26] A. L. Sinclair, *High Pressure Synthesis and Study of Ternary Ruthenates*, University of Edinburgh, (2013).
- [27] R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, C.N.R. Rao, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2291 (1996).
- [28] J. Blasco et al. / *Journal of Solid-State Chemistry* 179, 898–908 (2006).
- [29] P. R. Slater, D. P. Fagg, J. T. S. Irvine, *Journal of Materials Chemistry* 7, 2495 (1997).
- [30] J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero Lopez, W. Zhou, J. T. S. Irvine, *Nature* 439, 568 (2006).

# Chapitre I : Matériaux pérovskites et leurs alliages

## I.1. Introduction

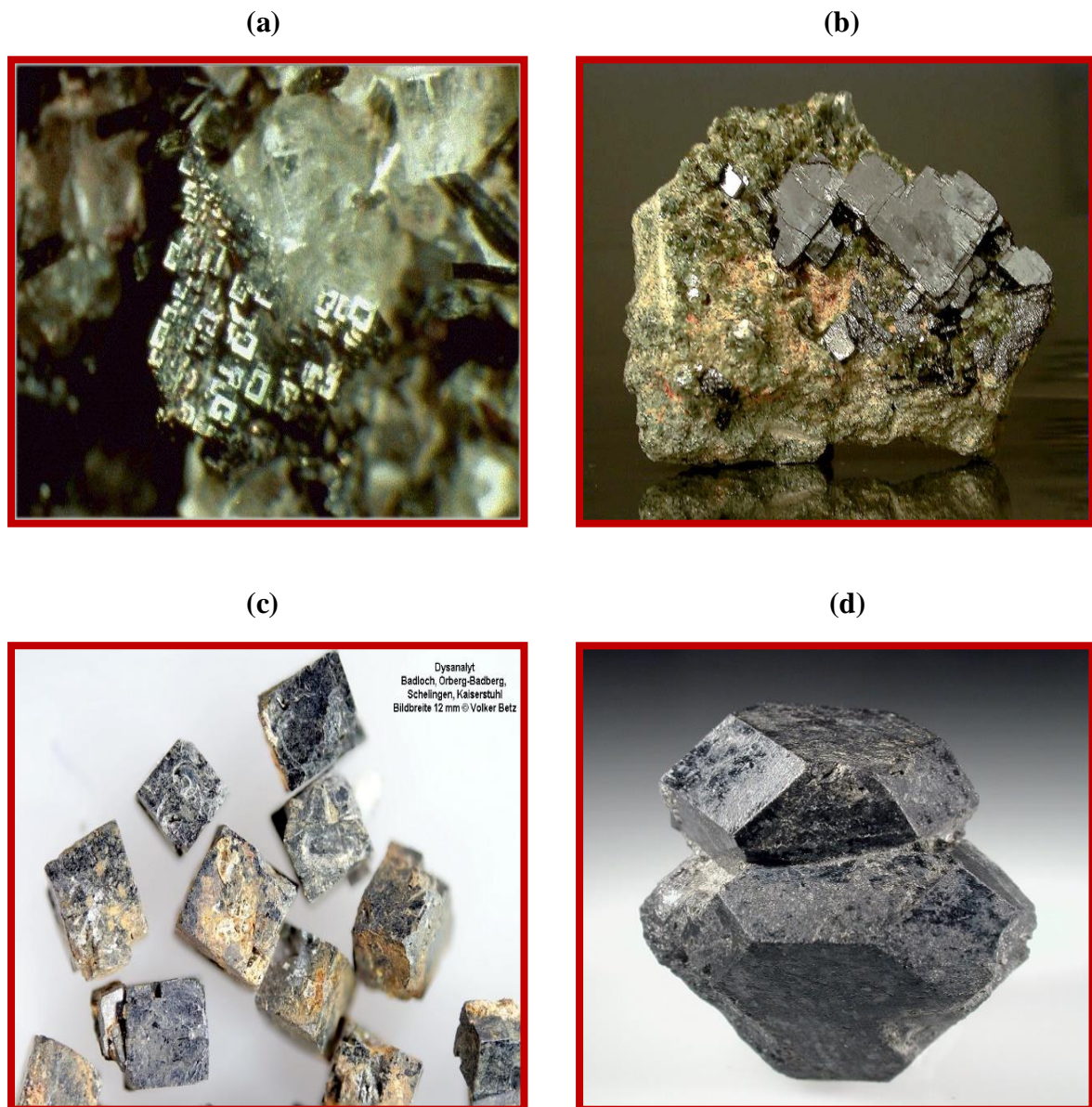
Les pérovskites représentent un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux qui prouve de jour en jour un progrès très grandissant. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière, reconnue généralement par la structure mère cubique (Pm-3m) présentent une variété étonnante de propriétés physiques. Pour cela on procède à la substitution de certains éléments de leur grille cristalline, comme dans un jeu de construction, ce qui permet d'obtenir des matériaux fonctionnels aux caractéristiques sur mesure dans certaines études.

La pérovskite, depuis sa découverte est reconnue comme étant un minéral précieux qui est le titanate de calcium «  $\text{CaTiO}_3$  » ; elle fut découverte pour la première fois en 1839 à partir d'échantillons provenant de l'*Oural* (une chaîne de montagnes en *Russie*) par le minéralogiste allemand *Gustave Rose* qui lui attribue ce nom en l'honneur de *Lev Aleksevich Von Perovski* : un comte et un homme d'Etat mais aussi un célèbre minéralogiste russe.

La pérovskite existe à l'état nature et est associée à plusieurs minéraux tels que : chlorite, talc, serpentine et ménilite. Elle présente un aspect métallique dont la couleur peut être noire, brune ou brun-rouge mais elle peut parfois être légèrement transparente. Elle a une densité de 4,0 et une dureté de 5,5 sur l'échelle de *Mohs* [1].

Il existe plusieurs variétés de pérovskites, nous citerons entre autres :

- **Pérovskite sodalite** : reconnue sous forme de cristaux clairs de sodalite très brillant et avec de grands cristaux, retrouvée dans *Udersdorf, Rhénanie-Palatinat* en *Allemagne* (**Fig.I.1.a**).
- **Pérovskite clinochlore** : de forme carrée, c'est une pérovskite opaque sur clinochlore vert, très brillant et avec de grands cristaux, retrouvée dans les *Ilmen montagnes, Tcheliabinsk, Oural, Russie* (**Fig.I.1.b**).
- **Dysanalyte** : C'est une variété niobifère de pérovskite (**Fig.I.1.c**) décrite initialement à partir d'échantillon de la carrière de *Badloch, Mont-Orberg, Kaiserstuhl, Baden-Württemberg* : l'un des états composant l'*Allemagne*.
- **Knopite** : Variété de pérovskite riche en cérium, de formule idéale  $(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Na})(\text{Ti}, \text{Fe})_3$ . Elle est décrite à partir d'échantillons de *Långörsholmen, Alnön, Commune de Sundsvall, Medelpad, Suède* et dédiée au chimiste allemand *Wilhelm Knop* (1817-1891) [2] (**Fig.I.1.d**).



**Fig. I.1.** Pérovskites à l'état naturel : (a) sodalite ; (b) clinocllore ; (c) Dysanalyte et (d) Knopite.  
(Source : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Sodalite>, clinocllore, Dysanalyte, Knopite)

## I.2. Les matériaux pérovskites

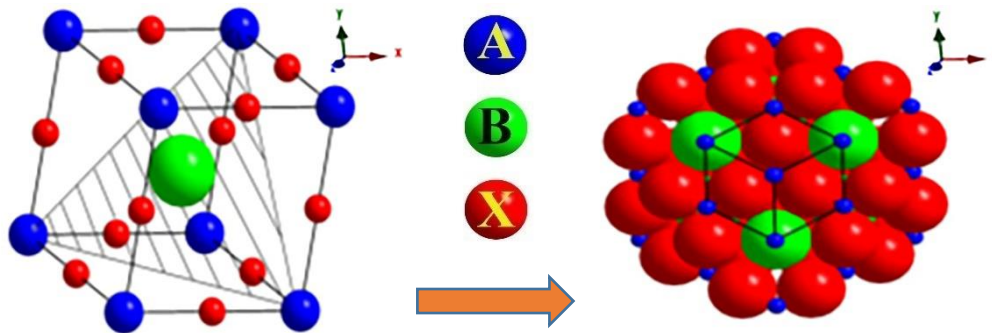
### I.2.1. La structure pérovskite $ABX_3$

Les premières pérovskites synthétisées ont été l'œuvre de *Goldschmidt* (1926) de l'université d'Oslo (Norvège) [3], ce qui a conduit à l'emploi du terme pérovskite comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale que  $CaTiO_3$  c'est-à-dire une structure cubique dite idéale désignée par le groupe d'espace (Pm-3m). Cette structure idéale correspondant à la formule  $ABX_3$  qui est formée d'un empilement de cubes construits avec 3 types d'atomes A, B et X, où :

- A est typiquement un alcalino-terreux ou cation de terre rare ;

- B typiquement un cation de métal de transition ;
- X un anion qui peut être oxyde ou fluorure, et dans d'autres cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

La **figure I.2** décrit schématiquement la structure cristalline  $ABX_3$ . Elle montre clairement que les cations B sont situés dans les sites octaédriques créés par les anions X des couches adjacentes.



**Fig.I.2.** Description schématique de la structure cristalline  $ABX_3$ .

L'anion peut être l'un des ions  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$  et  $Br^-$ , d'où les oxydes sont les plus abondants (**Fig.I.3**) [4]. Cette famille structurale est importante en termes de diversité de composition et d'abondance. Les statistiques ont montré que plus de 50% du volume terrestre est composé de minéraux pérovskites.

### I.2.2. La structure pérovskite $ABO_3$

Les matériaux pérovskite- oxydes  $ABO_3$  [4] ont marqué un intérêt grandissant depuis de nombreuses années grâce à la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure (selon le besoin). Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau produisant ainsi de nouvelles propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. A ce moment-là, différentes propriétés peuvent être discutées, à titre d'exemple on retrouve :

- La ferroélectricité ( $BaTiO_3$ ) [5] ;
- L'anti ferroélectricité ( $PbZrO_3$ ) [6] ;
- Le magnétisme ( $LaMnO_3$ ,  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ ) [7] ;
- Le ferromagnétisme ( $YTiO_3$ ) [8] ;
- L'antiferromagnétisme ( $LaTiO_3$ ) [9] ;
- La supraconductivité ( $SrTiO_3$ ,  $YBa_2Cu_3O_7$ ) .... (**Fig.I.4**) [10, 11].

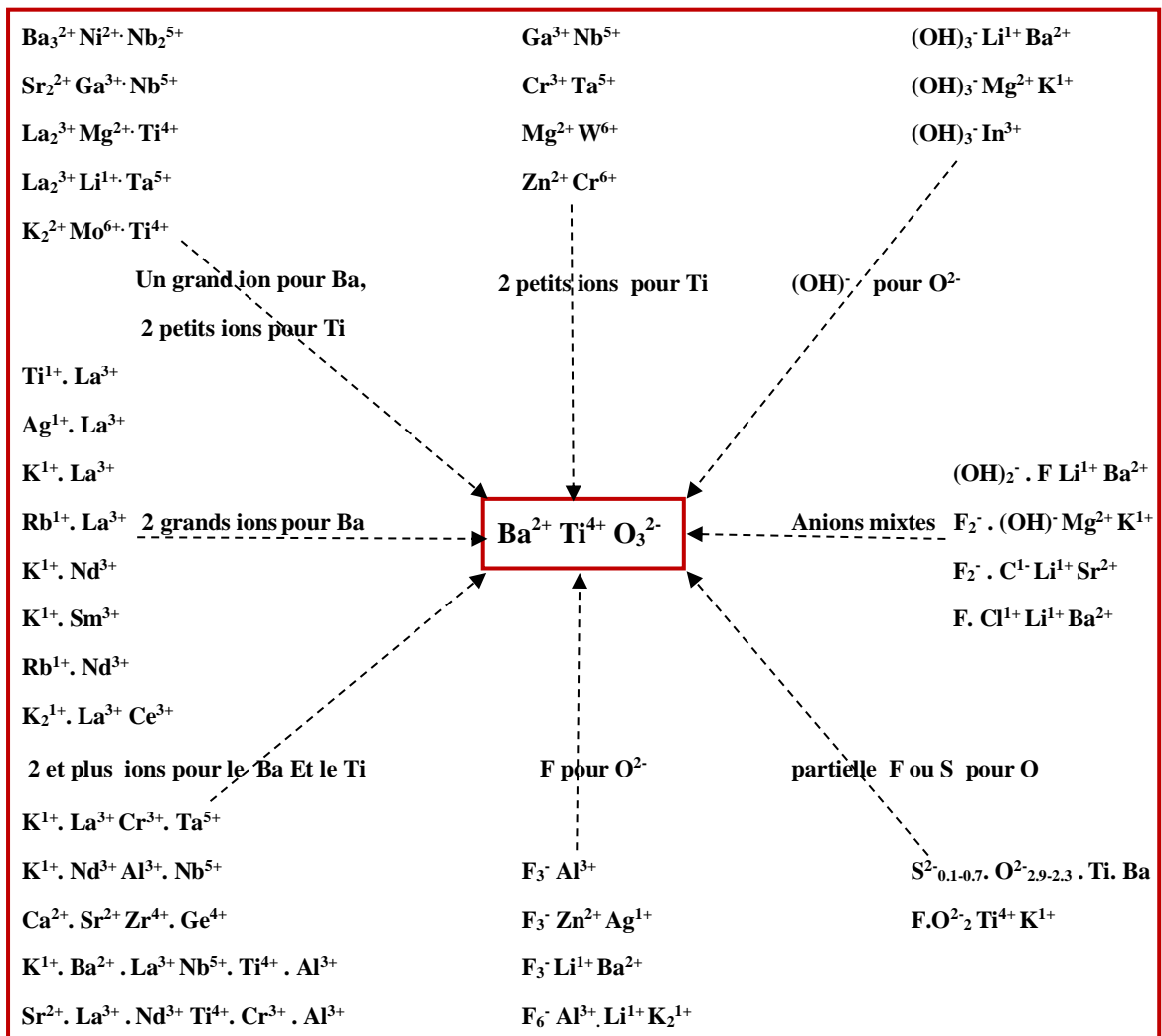


Fig.I.3. Cristallochimie de substitution multiple des ions dans la pérovskite

Les pérovskites se sont montrées beaucoup plus prometteuses, car leurs propriétés physiques croient de jour en jour dépassant ainsi toute description classique à des informations de bases. Expérimentateurs et théoriciens ont trouvés que leurs faibles différences structurales et leurs propriétés extrêmement variées pourraient, en les associant par épitaxie, leur donner un champ d'applications potentiellement beaucoup plus large que celui des semi-conducteurs classiques soulignant ainsi un nouveau succès dans de nouveaux champs à explorer.

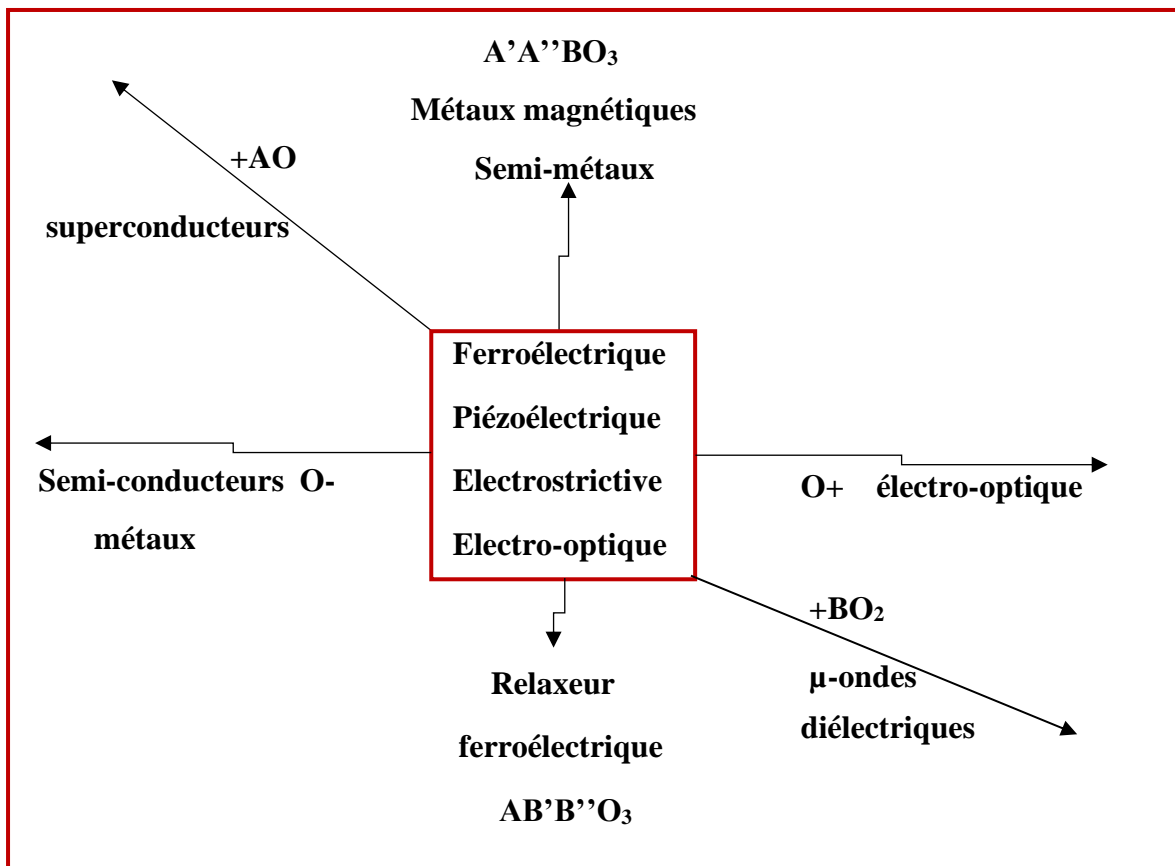


Fig.I.4. Propriétés des pérovskites  $ABO_3$  en fonction des substitutions des cations A et B

### I.2.2.1. La structure pérovskite idéale

La structure pérovskite idéale est une structure cubique, de formule chimique  $ABO_3$  :  $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$  ( $KNbO_3$ ),  $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$  ( $BaTiO_3$ ) ou  $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$  ( $LaTiO_3$ ), désignée par le groupe d'espace ( $Pm-3m$ ) où on retrouve :

- **L'atome A** : avec une valence nominale variant entre +1 et +3, est un élément à caractère ionique (gros ion alcalin alcalinoterreux ou terre rare).
- **L'atome B** : avec une valence nominale variant entre +3 et +5, est un élément de transition à caractère plus covalent.
- **L'atome X** : regroupé avec trois oxygènes ( $X=O$ ).

Les pérovskites peuvent donc être considérées comme la combinaison de 2 oxydes : un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent (le cation B). La structure pérovskite permet d'accueillir sur ses sites A ou B la plupart des cations métalliques du tableau périodique et même très souvent plusieurs cations différents sur le même site [12].

On trouve ainsi des pérovskites complexes comme celles dont la formule peut être schématisée par  $A(B'_x B''_y)O_3[Pb(ZrTi)O_3, PZT]$  ou  $(A'_x A''_y)O_3 BO_3 [(NaK)NbO_3]$  où  $B'$  et  $B''$  ou  $A'$  et  $A''$  sont deux cations distincts de valences différentes et  $x + y = 1$  [13].

D'après les recherches scientifiques réalisées on peut dire qu'à haute température le groupe d'espace auquel appartient la pérovskite cubique est ( $Pm-3m$ ), nommé variété prototype, correspondant à la structure paraélectrique [14]. En contrepartie, quand la température diminue, ce composé peut traverser différentes transitions de phases de type polaire ou non polaire [15]. La **figure I.5** montre la représentation structurale de deux manières différentes.

On note que la pérovskite de la forme  $ABO_3$  est de nature cubique selon l'origine de la maille et les positions de *Wyckoff* correspondantes, cependant des exceptions existent selon les chercheurs puisque cette pérovskite peut s'habiller à d'autres structures cristallines, comme la structure hexagonale ou orthorhombique, des exemples existent dans ce cas de figures à l'image des composés  $LiNbO_3$ ,  $YMnO_3$ ,  $BaMnO_3$  [16] ou encore  $GdRuO_3$  [17] traité dans ce travail.

La représentation structurale de la pérovskite peut être effectuée en plaçant l'origine sur un des deux cations A ou B qui correspond principalement à la représentation de *Miller* et *Love* [18]. L'atome A se trouve au milieu de huit octaèdres d'oxygènes, que l'on appelle cavité cuboctaédrique, avec douze oxygènes comme premiers voisins, l'atome B a comme premiers voisins six oxygènes qui forment un octaèdre autour de lui, que l'on appelle cavité octaédrique  $BO_6$ . Lorsque le centre des charges positives coïncide, statistiquement, avec le centre des charges négatives, c'est-à-dire avec le centre de l'octaèdre, le matériau est piézoélectrique (PE).

La première forme de la représentation de *Miller* et *Love* (**Fig.I.5(a)**) a comme origine de la maille et positions de *Wyckoff* suivantes :

- L'atome A en 0.0, 0.0, 0.0 (1a), sommets des cubes.
- L'atome B en 0.5, 0.5, 0.5 (1b), centres des cubes.
- L'atome O en 0.5, 0.5, 0.0 (3c), centre des faces des cubes.

La deuxième forme de cette représentation (**Fig.I.5(b)**), a comme origine de la maille et positions de *Wyckoff* suivantes :

- L'atome A en 0.5, 0.5, 0.5 (1b), centres des cubes.
- L'atome B en 0.0, 0.0, 0.0 (1a), sommets des cubes.
- L'atome O en 0.5, 0.0, 0.0 (3d), milieu des arêtes des cubes.

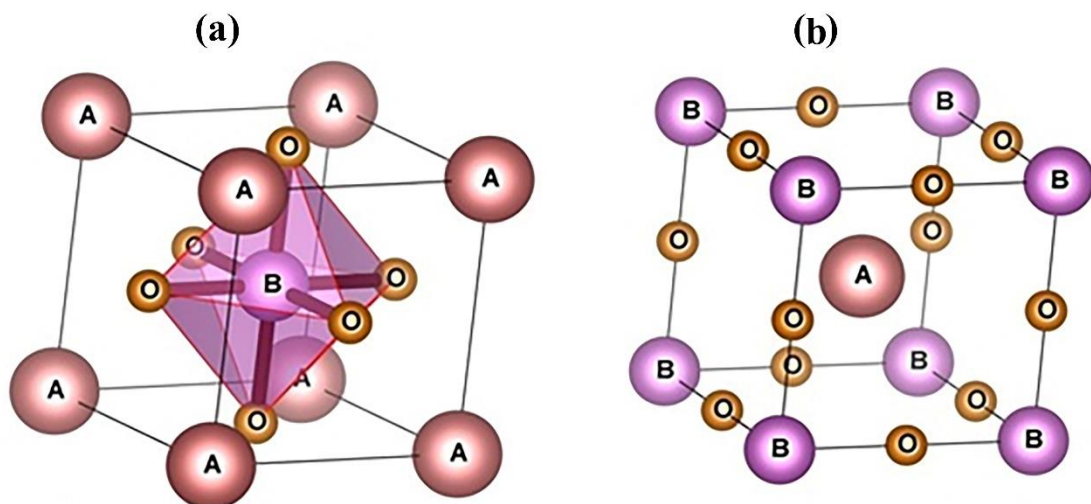
➤ Lorsque l'on abaisse leur température, les pérovskites s'écartent de cette structure cubique idéale de plusieurs façons :

- Distorsion de l'ensemble de la maille, dans lequel on retrouve un allongement dans une direction cristallographique particulière (ferroélasticité).
- Décalage de l'ion A du centre du cuboctaèdre d'oxygènes, ou de l'ion B du centre de l'octaèdre d'oxygènes (ferroélectricité).
- Rotation des octaèdres d'oxygènes autour d'un axe (antiferrodistorsion) ;
- Déformation des octaèdres d'oxygènes (effet *Jahn-Teller*).

➤ Dans la symétrie (Pm-3m), les pérovskites sont non-polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique et des déplacements ferroélectriques [19] ce qui était acquis auparavant, mais dernièrement on en retrouve le caractère ferromagnétique aussi présent et due principalement à ces modifications [20].

➤ Dans certains cas, la maille peut être distordue mais non-polaire ( $\text{SrZrO}_3$ ). Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygènes (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 schématisées sur la **figure I.5(a)** :

- 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.



**Fig.I.5.** Les deux différentes façons de représenter la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  cubique : (a) Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes. (b) Octaèdres d'oxygènes  $\text{BO}_6$  dans la maille élémentaire de la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$ .

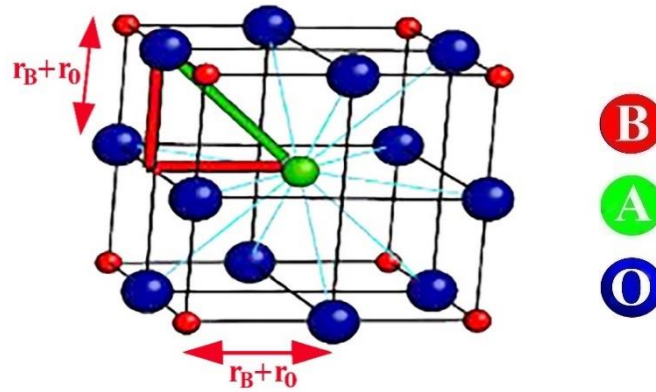
### I.2.2.2. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs : facteur de tolérance  $t$  et l'ionicité des liaisons anions-cations.

#### I.2.2.2.a. Facteur de tolérance $t$

Ce facteur est très important pour la plupart des pérovskites, car on sait que la taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite soit stable ou non et aussi pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus.

Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée sur la **figure I.6**. Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 12 et les cations B sur les sommets. 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  $r_A+r_O$  ( $r$  est rayon de chaque ion).



**Fig.I.6.** Maille de la Pérovskite simple  $ABO_3$ .

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

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

C'est ce qui a été trouvé par *Goldschmidt* en 1927 [21] qui a défini ainsi un critère **dimensionnel**, appelé facteur de tolérance  $t$  (facteur de *Goldschmidt*), qui tient compte de la **taille** des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite comme :

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

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

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour  $t$  très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par  $t$  compris entre 0.75 et 1.06 [22, 23]. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de  $t$  par rapport à sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le **tableau I.1**:

**Tableau I.1.** Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [24]

$t < 0.75$ <b>Ilménite</b>	$0.75 < t < 1.06$ <b>Pérovskite</b>			$t > 1.06$ <b>Hexagonal</b> (BaTiO <sub>3</sub> )
	$0.75 < t < 0.95$ <b>Distorsion Orthorhombique</b> (LaMnO <sub>3</sub> )	$0.96 < t < 0.99$ <b>Distorsion Rhomboédrique</b> (KNbTiO <sub>3</sub> )	$0.99 < t < 1.06$ <b>Cubique</b> (BaZrO <sub>3</sub> )	

#### I.2.2.2.b. L'ionicté des liaisons anions-cations

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicté de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une composition ABO<sub>3</sub> est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de *Pauling* [25] :

$$\Delta E = \frac{\chi_{(A-O)} + \chi_{(B-O)}}{2} \quad (3)$$

Où :  $\chi_{(A-O)}$  et  $\chi_{(B-O)}$  sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O et entre B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO<sub>3</sub> [26].

#### I.2.3. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du composé ferroélectrique BaTiO<sub>3</sub> à la température ambiante, avec  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$  et  $Z = 1$ . Dans ce cas les octaèdres TiO<sub>6</sub> sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ). Le Baryum est coordonné par quatre oxygènes à  $2.80 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.83 \text{ \AA}$  et quatre autres à  $2.88 \text{ \AA}$ . Dans l'isotype PbTiO<sub>3</sub>, les polyèdres TiO<sub>6</sub> sont plus tordus que dans BaTiO<sub>3</sub>, cela peut être lié à une puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [27].

### I.2.4. Pérovskite rhomboédrique

Dans plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation dans la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques  $\alpha \sim 90^\circ$  ou  $\alpha \sim 60^\circ$ . Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec  $\alpha \sim 60^\circ$ . Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{PrAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$ .

$\text{LaCoO}_3$  est rhomboédrique à la température ambiante, cependant à des températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes [28] puisqu'il passe de la phase rhomboédrique de groupe spatial  $R3c$  à une autre phase rhomboédrique mais de groupe spatial  $R3$ , où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec *spin-up* et *spin-down* des ions Co. Au-dessus de  $937^\circ\text{C}$ , une deuxième transition se produit dans laquelle le groupe d'espace  $R3$  est maintenu mais l'angle change abruptement de  $60.4$  à  $60.0^\circ$ .

### I.2.5. Pérovskite orthorhombique

La structure  $\text{GdFeO}_3$  est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est  $Pbnm$  et les paramètres de mailles sont :  $a = 5.346 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.616 \text{ \AA}$  et  $c = 7.666 \text{ \AA}$  avec  $Z = 4$ . Ces paramètres sont liés à la pseudo maille cubique  $a'$  par :  $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$  et  $c \sim 2a'$  [29].

Dans cette structure les octaèdres de  $\text{FeO}_6$  sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre  $\text{GdO}_{12}$  est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4). D'autres matériaux adoptent cette structure orthorhombique-distordue comme  $\text{NaUO}_3$ ,  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{LaYbO}_3$  et un grand nombre de composés de lanthanide de type  $\text{LnCrO}_3$ ,  $\text{LnGaO}_3$ ,  $\text{LnFeO}_3$ ,  $\text{LnMnO}_3$ ,  $\text{LnRhO}_3$  [30], etc...

### I.2.6. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires ( $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiScO}_3$ ) monocliniques ou ( $\text{AgCuF}_3$  et  $\text{CsPbI}_3$ ,  $\text{PbSnO}_3$ ,  $\text{BiCrO}_3$ , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs études. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une maille multiple réelle. Par exemple, les phases de type  $\text{GdFeO}_3$  ont été souvent classées comme étant une pseudo maille monoclinique avec  $a \sim b \sim a'$  et  $\beta \sim 90^\circ$ .

### I.2.7. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport aux propriétés physiques et à leurs applications.

Par exemple, dans  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  on observe les changements de phases structurales suivants avec l'augmentation de la température :

**Rhomboédrique**  **orthorhombique**  **tétragonale**  **cubique**

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

### I.2.8. Les propriétés physiques des pérovskites

#### I.2.8.1. Les propriétés diélectriques

Les matériaux pérovskites possèdent différentes propriétés physiques dont les propriétés diélectriques qui sont classiquement assimilées aux matériaux isolants dont la résistivité est extrêmement élevée. Ils sont caractérisés par une largeur importante de la bande interdite (4 eV) ; l'énergie cinétique due à l'agitation thermique est donc insuffisante. Les isolants sont essentiellement des matériaux à liaisons ioniques ou covalentes dans lesquelles les électrons de liaison sont fortement localisés (le  $\text{SrTiO}_3$  est un oxyde diélectrique prototype).

Dans un isolant, le champ électrique pénètre au cœur du matériau et agit sur les porteurs de charges en déplaçant le centre de gravité des charges positives par rapport aux charges négatives. Macroscopiquement, cela se traduit par l'apparition dans le volume initialement neutre, d'un moment dipolaire électrique ; c'est le phénomène de polarisation. Tout matériau diélectrique, possède une telle polarisation lorsqu'il est placé dans un champ électrique extérieur. Ce phénomène permet d'augmenter le nombre de charges que l'on peut accumuler sur les armatures d'un condensateur.

Sous l'action d'un champ électrique, les charges positives de certains matériaux diélectriques, se déplacent selon la direction du champ et les charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques +/- orientés parallèlement au champ. Une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît. Ce sont des matériaux paraélectriques.

D'autres propriétés peuvent être observées pour des matériaux polarisables ayant une symétrie particulière. En effet, l'agencement des charges, qui est régie par la symétrie du matériau, influe sur les possibilités de mouvement de ces charges. Ainsi les caractères piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique ne sont observés que pour certaines symétries de cristaux [31].

#### I.2.8.2. Les propriétés piézoélectriques

Ces propriétés apparaissent généralement dans les matériaux polarisables ou qui sont soumis à une contrainte mécanique telle qu'une pression.

Les plus connus sont : ( $\text{PbTiO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$ ) [32, 33]. Environ 50% des matériaux piézoélectriques sont caractérisés par une polarisation permanente spontanée (matériaux polaires). Les semi-conducteurs des groupes III-V de structure zinc-blende et II-VI de structure wurtzite sont également piézoélectriques [34].

Les premiers calculs *ab-initio* de coefficients piézoélectriques ont été publiés en 1998 [35] et ont montré que ces théories permettaient de prédire l'apparition de la ferroélectricité.

#### I.2.8.3. Les propriétés pyroélectriques

Ce genre de matériaux sont capables sous l'effet de la chaleur d'émettre un courant, les plus couramment utilisés sont :  $\text{BaTiO}_3$  [36-38] et  $\text{LiTaO}_3$  [39-41]. La polarisation des céramiques pyroélectriques est une fonction monotone de la température.

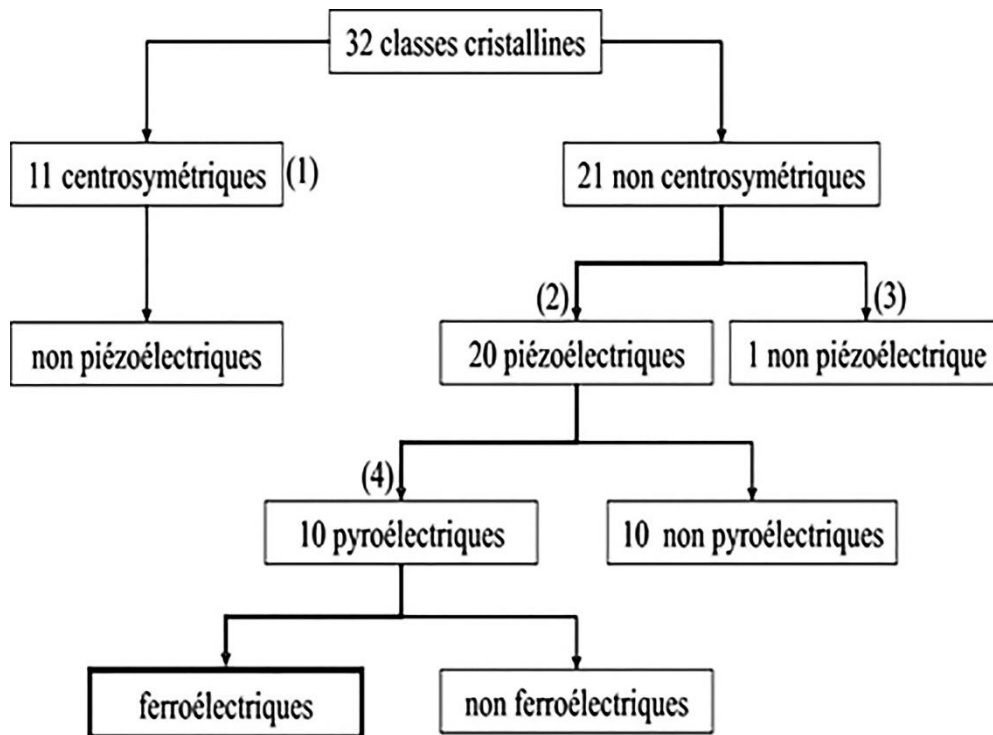
#### I.2.8.4. Les propriétés ferroélectriques

Ces propriétés se trouvent généralement dans les matériaux pour lesquels l'intensité et la direction de la polarisation peuvent être changées de façon réversible sous l'effet d'un champ électrique. Il faut savoir que la plupart des matériaux pérovskites  $\text{ABO}_3$  ont un comportement ferroélectrique [42, 43],  $\text{BaTiO}_3$  est le matériau ferroélectrique le plus utilisé.

Un matériau ferroélectrique peut être défini comme étant un matériau diélectrique dans lequel les moments dipolaires sont couplés. Ce couplage est à la base du phénomène de la ferroélectricité. Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une permittivité relative extrêmement élevée, de l'ordre de  $10^3$  et même  $10^4$ . Ils sont aussi très sensibles à la température. Notons que la ferroélectricité disparaît au-delà de la température de *Curie* ( $120^\circ\text{C}$ ).

La **Figure I.7** [43], représente un résumé schématique sur les différentes classes cristallines

et les propriétés électriques.



(1) :  $-1, 2/m, mmm, 4/m, 4/mmm, -3, -3/m, 6/m, 6/mmm, m3, m3m$ .

(2) :  $222, -4, 422, -42m, 32, -6, -6m2, 622, 23, -43m, (4)$ .

(3) :  $432$ .

(4) :  $1, 2, m, 2mm, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm$ .

Fig.I.7. Classes cristallines et propriétés électriques.

## I.2.8.5. Les propriétés magnétiques

### I.2.8.5.a. Découverte du phénomène magnétique

Les matériaux pérovskites ont requis une grande importance grâce aux propriétés magnétiques découvertes récemment. Le phénomène du magnétisme est connu depuis l'Antiquité, car les Grecs vivants près de la ville Magnésie et les premiers chinois avaient remarqué que certaines pierres constituées d'oxyde de fer magnétique (la magnétite) avaient le pouvoir d'attirer les objets contenant du fer. Ils avaient également constaté qu'un morceau de fer mis en contact avec la magnétite acquérait la même propriété.

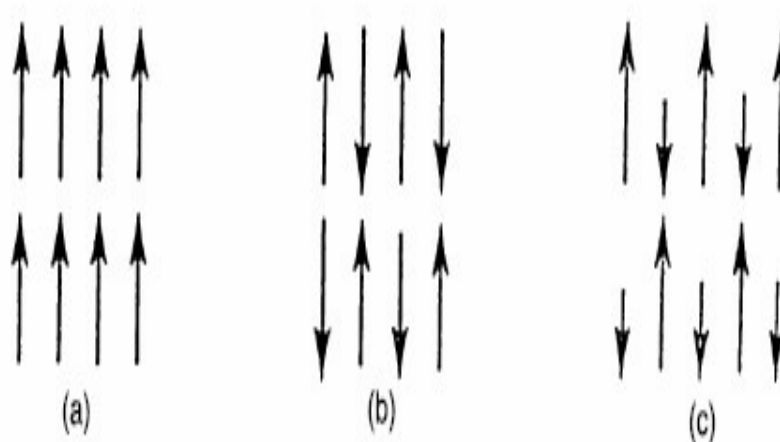
Au 2<sup>ème</sup> siècle, les chinois se sont aperçus qu'une aiguille d'acier frottée avec un aimant naturel, devenait magnétique et qu'une fois suspendue et libre de ses mouvements indiquait le Nord et le Sud, faisant ainsi la naissance de la boussole. Mais c'est qu'aux environs de l'an 1600, *William Gilbert* qui est un physicien de la reine *Elizabeth I*

d'Angleterre réalise les premières études scientifiques sur le magnétisme en montrant que la Terre est un énorme aimant ce qui explique que la boussole indique le Nord. Jusqu'à lors, on pensait que c'était l'étoile polaire ou une grande île magnétique au pôle Nord qui attirait la boussole. A la fin du 18ème siècle, le français, *Charles Augustin de Coulomb* effectua les premières études quantitatives et mesura les forces qui s'exerçaient entre deux charges magnétiques il put établir à ce moment-là que ces forces sont inversement proportionnelles au carré de la distance qui sépare les charges. Ensuite en 1820, le danois, *Hans Oersted* [44] observa qu'une aiguille magnétique est déviée par un courant électrique traversant un fil conducteur. Cette découverte qui permet dès lors de relier l'électricité et le magnétisme, pose les bases de la théorie de l'électromagnétisme. En 1925, les physiciens américains *Samuel Abraham Goudsmit* et *George Eugène Uhlenbeck* montrèrent que l'électron lui-même se comporte comme un petit aimant.

#### I.2.8.5.b. Classes des matériaux magnétiques

L'origine du magnétisme se situe dans les mouvements de rotation des électrons et comment ils agissent l'un sur l'autre entre eux. Il faut savoir que toute la matière est magnétique mais quelques matériaux sont plus magnétiques que d'autres. La distinction principale est que dans quelques matériaux il n'y a aucune interaction collective des moments magnétiques atomiques, tandis qu'en d'autres il y a une interaction très forte entre les moments atomiques. Le comportement magnétique des matériaux peut être classifié dans les cinq groupes principaux suivants (**Fig.I.8**) :

1. Diamagnétisme, 2. Paramagnétisme, 3. Ferromagnétisme, 4. Ferrimagnétisme
5. Antiferromagnétisme.



**Fig.I.8.** Ordre magnétique : a) ferromagnétique, b) antiferromagnétique, c) ferrimagnétique.

On s'intéresse dans ce travail aux seules propriétés magnétiques, mais une petite notification est toujours nécessaire à une bonne compréhension. Les matériaux dans les deux premiers groupes sont ceux qui ne montrent aucune interaction magnétique collective et n'ont pas un ordre magnétique.

Les matériaux dans les trois derniers groupes montrent à longue portée un ordre magnétique au-dessous d'une certaine température critique. Les ferromagnétiques et les ferrimagnétiques sont habituellement les matériaux que nous considérons comme magnétiques (se comportent comme le fer). Les trois restants sont considérés habituellement comme « non magnétiques ».

#### **I.2.8.5.c. Le phénomène « ferromagnétisme »**

Les matériaux ferromagnétiques [45] sont devenus très importants dans peu de temps, ceci est dû essentiellement à leurs propriétés spécifiques, car on retrouve dans chacun d'entre eux que les moments magnétiques de chaque atome s'alignent spontanément dans des régions appelées domaines et cela même en absence de champ magnétique externe. En général, le moment magnétique total est nul parce que les différents domaines ont des orientations différentes et leurs effets s'annulent. Tous les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques au-dessus d'une température de transition, appelée température de *Curie*.

#### **I.2.8.6. L'antiferromagnétisme**

Ces dernières années, les chercheurs se sont allés beaucoup plus loin dans l'étude des pérovskites, découvrant ainsi de nouvelles explications à des comportements inconnus auparavant, tout le monde s'intéresse aujourd'hui au comportement antiferromagnétique [46]. Cette nouvelle propriété est créée dans le cas d'une substance ferrimagnétique possédant deux sous-réseaux antiparallèles et dont la somme de moments parallèles et antiparallèles est nulle.

On note que l'antiferromagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température appelée température de *Néel*.

#### **I.2.8.7. Les propriétés multiferroïques**

Ce nouveau caractère a été retrouvé récemment dans la plupart des matériaux pérovskites. Le comportement multiferroïques [47] est le résultat de deux comportements à la fois ferroélectriques et ferromagnétiques. Bien que la ferroélectricité ait été longtemps

considérée comme un phénomène rare adopté par un très grand nombre de matériaux pérovskites de la forme  $ABO_3$ . Un matériau ferroélectrique est caractérisé par une polarisation électrique spontanée  $P$  dont la direction peut être renversée par un champ électrique  $\vec{E}$ . Cette polarisation macroscopique est à l'échelle microscopique directement liée à un déplacement des cations chargés positivement par rapport au barycentre des anions chargés négativement. Tandis que le ferromagnétisme est la plus ancienne des propriétés ferroïques connues, utilisée par exemple dans la boussole inventée par les Chinois en 100 avant *J.C*, cette propriété n'a pas pris place que cette dernière décennie. Multiferroïsme, une coexistence de moments ferroélectriques et ferromagnétiques spontanés, est un phénomène rare dû au petit nombre de groupes de basses symétries qui permettent une polarisation spontanée [48].

Les matériaux magnéto-électriques (multiferroïques) sont très rares. Cela est dû au fait que les ions métalliques de transition  $d$  réduisent la tendance des distorsions ferroélectriques décentrées. Par conséquent, pour que ferromagnétisme et ferroélectricité subsistent simultanément, une force motrice supplémentaire électronique ou structurale doit être ajoutée [49]. La pérovskite  $BiMnO_3$  est un matériau multiferroïque [50].

#### **I.2.8.8. Les propriétés isolantes, semi-conductrices, conductrices et supraconductrices**

Certains matériaux pérovskites présentent un comportement isolant dû à l'absence d'électrons libres dans la bande de conduction, d'autres possèdent des propriétés conductrices et semiconductrices à l'image des composés  $KNbO_3$   $LaNiO_3$  qui affichent respectivement des comportements semi-conducteur et conducteur. Ceci peut être rationalisé en examinant la configuration électronique de l'ion B, par exemple,  $SrTiO_3$  avec l'ion  $(d^0)Ti^{+4}$  est isolant car il n'a pas d'électrons dans la couche de conduction, alors que  $LaNiO_3$  avec  $(d^7)Ti^{+3}$  est conducteur. Un autre exemple intéressant est  $LaCoO_3$ , où la configuration  $(d^6)$  provoque une division dans la bande de conduction entre  $t_{2g}$  rempli où des orbitales conduisant le composé à un comportement isolant à l'état fondamental.

La supraconductivité à haute température ( $T_c$ ) est un domaine fascinant de la recherche sur la pérovskite depuis sa découverte. Certaines matériaux pérovskites possèdent une supraconductivité à des températures élevées. Le premier composé supraconducteur à haute température découvert était  $La_{2-x}B_xCuO_4$  [51]. La supraconductivité à haute température est également observée dans  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  [52].

## I.3. Les pérovskites et leurs alliages

### I.3.1. Introduction

Le rappel de quelques travaux élaborés par des chercheurs scientifiques dans une thèse est primordial. Nous nous sommes penchés ici, sur le rappel de quelques propriétés physiques de matériaux pérovskites et leurs alliages à base de métaux de transition, de métaux alcalino-terreux et de lanthanides (terre rare). Nous avons aussi abordé quelques domaines de leurs applications.

### I.3.2. Pérovskites de type AT-MT-O<sub>3</sub>

Dans la catégorie des pérovskites formées par un mélange d'un métal alcalino-terreux (A.T) et un métal de transition (M.T) connues sous la forme **AT-MT-O<sub>3</sub>**, on citera le titanate de calcium : un composé inorganique de formule chimique CaTiO<sub>3</sub>. La structure cristalline de cette pérovskite orthorhombique de type CaTiO<sub>3</sub>, a été publiée pour la première fois en 1945 par *Helen Dick McGaw*.

Des études structurales par la diffraction des rayons X et des neutrons, ont révélé que PbCrO<sub>3</sub> cristallise dans la structure pérovskite cubique de groupe spatial *Pm-3m*, avec une constante de réseau **a<sub>0</sub>** qui avoisine 4,00 Å. Il présente un G-type d'ordre antiferromagnétique (AFM) au-dessous de la température de de *Néel* (240 K). Ce n'est pas le cas de SrCrO<sub>3</sub> qui présente une structure tétragonale et de CaCrO<sub>3</sub> qui présente un C-type d'ordre antiferromagnétique (AFM) au-dessous de la température de *Néel* TN = 90K.

D'autres études ont révélé que les pérovskites SrFeO<sub>3</sub> et BiFeO<sub>3</sub> sont isolant au-dessous de 290 K [53].

### I.3.3. Pérovskites de type TR-MT-O<sub>3</sub>

TR et MT représentent respectivement des atomes de terres rares et de métaux de transition. Ils sont capables de former une structure cristalline pérovskite. Ce type de matériaux a été découvert durant les années 50.

Les pérovskites à base de terres rares (TR) possédant un petit rayon ionique à l'image de (Tm, Yb, Lu, Y et Sc) cristallisent dans la structure hexagonale de groupe d'espace P63cm [54], tandis que les composés ayant un grand rayon ionique comme (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb ou Dy) cristallisent dans la plupart des cas dans la structure orthorhombique de groupe d'espace Pnma [55].

Les propriétés magnétiques et ferroélectriques de cette famille de composés ont été largement étudiées [54, 56] ; on peut citer par exemple les ferrites des terres rares [57], tels

que le  $\text{DyFeO}_3$  dont les propriétés ont été interprétées en divisant le réseau des ions magnétiques en deux sous réseaux : les ions Dy et les ions Fe. D'autre part, la structure magnétique de  $\text{PrNiO}_3$  et de  $\text{NdNiO}_3$  a été décrite et interprétée en détail par *J. L. Garcia* [58]. Il a été constaté que l'arrangement magnétique de ces 2 composés est inhabituel, car il suppose l'existence d'un nombre égal au couplage ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) entre les plus proches voisins. Cette situation est à l'origine d'une propriété étonnante qui est la Multiferrocité [59, 60].

Le dopage des composés multiferroïques  $\text{TRMnO}_3$  par du Galium, présente un grand intérêt en raison de l'augmentation de la température critique [61]. Cette vision est valable pour tous les métaux de la colonne IIIA du tableau périodique.

#### I.3.4. Alliages de type TR/AT-MT- $\text{O}_3$

Au cours des dernières années, les alliages de la forme TR/AT-MT- $\text{O}_3$  ont été intensivement étudiés. Les alliages pérovskites-manganites tels que  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  attirent de plus en plus l'attention des chercheurs en raison de leur propriété magnétorésistance [62]. Il est assez surprenant aussi que cet alliage devienne métallique pour une concentration  $x > 0,2$ . Pour sa part l'alliage  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  avec une concentration  $x \leq 0,05$  cristallise dans la structure orthorhombique de groupe d'espace Pbnm. Il devient cubique pour  $x \geq 2/3$  [63].

Les alliages sous-stœchiométriques  $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-3/2x}\text{TiO}_3$  ou  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-3/2x}\text{TiO}_3$  souffrent d'une faible conductivité ionique [64]. Les alliages stœchiométriques  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  permettent de pallier à cette déficience, tout en présentant une intéressante évolution structurale d'une symétrie 3D vers une symétrie 2D en fonction de  $x$  [65]. Notre alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  appartient à ce type d'alliages. Il sera étudié pour la première fois à l'occasion de ce travail.

#### I.4. Application technologique des matériaux pérovskites

Les pérovskites jouent un rôle important dans la technologie de l'industrie. Elles sont utilisées dans les mémoires [66], les condensateurs [67], les appareils à micro-ondes [68], les manomètres et l'électronique ultrarapide [69] ..... Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées [70], elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité) [71], accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) [72] et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance) [73].

Les pérovskites avec les ions de métaux de transition (IMT) occupants le site B, montrent une variété énorme de propriétés électroniques ou magnétiques intrigantes [74].

Cette variété est non seulement liée à leur flexibilité chimique, mais également au plus grand degré relié au caractère complexe que les ions de métaux de transition jouent dans certaines coordinations avec l'oxygène ou les halogénures [75]. Tandis que le magnétisme et les corrélations électroniques sont habituellement liés aux couches d'électrons 3d non remplies, des propriétés diélectriques prononcées sont reliées aux couches d'électrons 3d remplies [76].

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes [77], les colorants non polluants [78], les cellules photovoltaïques [79] ou les piles à combustibles [80].

Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés, pour cette raison *A. Reller* et *T. Williams* les ont nommées les caméléons chimiques « chemical chameleons » [81].

Au cours de cette thèse nous avons choisi pour notre travail, deux oxydes pérovskites à base de ruthénium qui sont la pérovskite polytype BaRuO<sub>3</sub> et l'ortho-pérovskite GdRuO<sub>3</sub> ; ainsi l'alliage obtenu par la substitution l'alcalino-terreux Ba par le lanthanide Gd est Gd<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>RuO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1). Ce dernier représente des intérêts technologiques remarquables qui vont être discutés en détail dans le chapitre « Résultats et Discussions ».

## Références bibliographiques

- [1] Site web: [http://www.utc.fr/~tthomass/Themes/Unites/unites/infos/durete/La\\_durete.pdf](http://www.utc.fr/~tthomass/Themes/Unites/unites/infos/durete/La_durete.pdf).
- [2] Site web: [fr.wikipedia.org/wiki/Wilhelm Knop](http://fr.wikipedia.org/wiki/Wilhelm_Knop).
- [3] Site web: [fr.wikipedia.org/wiki/Victor Goldschmidt](http://fr.wikipedia.org/wiki/Victor_Goldschmidt)
- [4] B. Ilschner et Ch. Janot, *Matériaux émergents*, 19, 118 (2001).
- [5] P. Coeuré, *Solid State Communications*, 2, 129 (1968).
- [6] P. Charoonsuk et al. *Ceramic International*, 39, S107 (2013).
- [7] Le Paven et al. *Couches Minces dans les Solides*, 28, 76 (2014).
- [8] P. Dougier et al. *Journal de Chimie du Solide*, 3, 247 (1975).
- [9] Qixiang SONG et al. Article de recherche originale, 6, 821 (2008).
- [10] Q. Huang et al. *Nature*, 411, 54 (2001).
- [11] P. Tong, Y. P. Sun, X. B. Zhu, and W. H. Song, *Phys. Rev. B* 74, 224 (2006).
- [12] C. Lecat-Tillier et al. *Européen Polymer Journal*, 5, 437 (1980).
- [13] M. Musa Saad H.-E., M. El-Hagary, *Journal du magnétisme*, 360, 229 (2014).
- [14] A. Waintal et al. *Solides State Communications*, 3, 125 (1966).
- [15] R. Von Der Mühl et al. *Solide State Communications*, 3, 151 (1979).
- [16] B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* 70, 212 (2004).
- [17] A. L. Sinclair, personal communication, (2013).
- [18] S. C. Miller and W. F. Love, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups*, (1967).
- [19] J.C. Peuzin, *Solid State Communications*, 5, 761 (1967).
- [20] J.P. Sénateur et al. *Matériaux Research Bulletin*, 5, 603 (1974).
- [21] J. P. Charvillat et al. *Le Journal de physique et le radium*, 465, 2373 (1974).
- [22] J.M. Haussonne, *Céramiques pour l'Electronique et l'Electrotechnique*, 272, 114 (2002).
- [23] J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, *Phys. Rev. B* 68, 13 (2003).
- [24] W. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII (1927-1928)*.
- [25] M. Sonnati, *La Chimie Orga en 3 mois*, 6, 47 (2011).
- [26] T.R. ShROUT, A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 704 (1987).
- [27] E.J. Baran, P.J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56, 11 (1968).
- [28] P.M. Raccach, J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 155, 932 (1967).
- [29] S. Geller, E.A. Wood, *Acta Crystallogr.* 9, 563 (1956).
- [30] O. Müller, R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [31] C. Huber, « Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences » Thèse, Université Bordeaux I, (2003).
- [32] R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, H. Murray, *Materials Research Bulletin*, 35, 1381 (2000).
- [33] L. Bellaiche, D. Vanderbilt, *Physical Review Letters*, 83, 1347 (1999).
- [34] F. Pockels, *Handbuc Der Physic*, 4, 766 (1905).
- [35] P. Warren, *Mason, J.A Coustical Society of America*, 70, 1561 (1981).
- [36] A.G. Chynoweth, *Physical Review*, 102, 705 (1956).
- [37] J.H. Yoo, W. Gao, K.H. Yoon, *Journal of Materials Science*, 34, 5361 (1999).

- [38] D.S. Kang et al., *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 515 (2003).
- [39] A.M. Glass, *Dielectric*, *J. Phys. Rev.* 172, 564 (1968).
- [40] G.D. Boyd, and M.A. Pollack, *J. Phys. Rev. B* 7, 5345 (1973).
- [41] A.M. Glass, M.E. Lines, *J. Phys. Rev. B* 13, 180 (1976).
- [42] D.H. Kim, and H.S. Kwok, *J. App. Phys. Lett.* 67, 1803 (1995).
- [43] K.D. Lim, D.W. Kim, D.H. Choi C. Kim, and T.W. Noh, *J. Kor. Phys. Soc.* 35, 118 (1999).
- [44] Site web: [fr.wikipedia.org/wiki/Hans\\_Christian\\_Ørsted](http://fr.wikipedia.org/wiki/Hans_Christian_Ørsted).
- [45] Site web: <http://dx.doi.org/10.1051/mattech/2011051>.
- [46] H. Bizette, *De Ferromagnétisme et d'Antiferromagnétisme de Grenoble*, 360, 1 (1951).
- [47] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura, *Nature* 55, 426 (2003).
- [48] H. Schmid, *J. Ferroelectrics*, 162, 317 (1994).
- [49] N. A. Hill. "Why are there so few magnetic ferroelectrics?" *J. Phys. Chem.* 104, 6691 (2000).
- [50] W. Eerenstein, N. D. Mathur. and J. F. Scott. "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature-London* 442, 759 - 765 (2006).
- [51] G. Bednorz and K. A. Muller, *Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>: An XY quantum ferroelectric with transition to randomness,* *Phya. Rev. Lett.* 52, 2289 (1984).
- [52] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, and J. L. Bernstein, *Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study* *J. Chem. Phys. Solids* 27, 997 (1966).
- [53] S. Kawasaki, M. Takano, R. Kanno, T. Takeda, and A. Fujimori, *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 1529 (1998).
- [54] D. G. Tomuta, S. Ramakrishnan, G. J. Nieuwenhuys, and J. A. Mydosh, 13, 4543-4552 (2001).
- [55] R. Ubic, G. Sudodh, *Journal of Alloys and Compounds.* 488, 374-379 (2009).
- [56] A. Kumar, A. S. Verma, *Journal of Alloys and Compounds.* 480, 650–657 (2009).
- [57] R. M. Bozorth, V. Kramer, and J. P. Remeika, *Phy. Rev. Lett.* 1, 1 (1958).
- [58] J. L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, P. Lacorre, and J. B. Torrance-Neutrondi, *Phys. Rev. B* 46, 4414 (1992).
- [59] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 67, 180401 (2003).
- [60] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, S-W. Cheong. *Nature (London)* 429, 392-395 (2004).
- [61] H. D. Zhou, J.C. Denyszyn, and J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* 72, 224401 (2005).
- [62] R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, C.N.R. Rao, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2291 (1996).
- [63] J. Blasco et al. / *Journal of Solid-State Chemistry* 179, 898–908 (2006).
- [64] P. R. Slater, D. P. Fagg, J. T. S. Irvine, *Journal of Materials Chemistry* 7, 2495 (1997).
- [65] J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero Lopez, W. Zhou, J. T. S. Irvine, *Nature* 439, 568 (2006).
- [66] S. Nirpendra, J. R. Yul, *Journal of the Korean Physical Society*, 53, 806 (2008).
- [67] G. Demazeau, *J. Développements Technologiques et Scientifiques*, 12, 933 (2009).
- [68] M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier, and C. Schlenker, *J. Chim. Sol.* 47, 113 (1983).
- [69] T. Wildi, G. Sybille, *Electrotechnique*, 4, 539 (2000).
- [70] S. Gariglio et J.M. Triscone, *Compte Rendu Physique*, 59, 1 (2011).
- [71] R. Von Der Mühl et al. *Solide State Communications*, 31, 151 (1979).

- [72] P. Guillaume et al. *Comptes Rendus Chimie*, 12, 731 (2009).
- [73] Chun-lian Hu et al. *Solide State Communications*, 149, 334 (2009).
- [74] S. Nirpendra, J. R. Yul, *Journal of the Korean Physical Society*, 53, 806 (2008).
- [75] Site web: [www.newtonphysics.on.ca/info/author.htm](http://www.newtonphysics.on.ca/info/author.htm).
- [76] J.P. Monthéard et al. *European Polymer Journal*, 12, 1158M, (1988).
- [77] Ph. Courty, H. Ajoy, Ch. Marcilly, and B. Delmon, *Powder Technology*, 7, 21 (1973).
- [78] J. G. Mc Carty and H. Wise, *Catal. Today* 8, 231 (1990).
- [79] A. Kunioka and Y. Sakai, *Solid-State Electronics*, 8, 961 (1965).
- [80] N. Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 563 (1993).
- [81] A. Reller, T. Williams, *Chemistry in Britain*, 25, 1227 (1989).

## Chapitre II : Méthodes et concepts

### II.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T)

#### II.1.1. Introduction

Les propriétés physiques des solides sont étudiées à partir de leur structure microscopique et des interactions entre les particules qui le composent. Au début du XXème siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules, comme les électrons, les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques des solides. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de structures électroniques en utilisant divers formalismes mathématiques afin de résoudre l'équation fondamentale de la mécanique quantique (L'équation de *Schrödinger*).

La solution de l'équation de *Schrödinger* dans un système à plusieurs particules où siègent de fortes interactions entre électrons, n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Au niveau des méthodes de premier-principes (*ab-initio*), deux grandes écoles se rencontrent :

- ✓ Les méthodes *Hartree-Fock* (HF) et *post-Hartree-Fock*, communes aux chimistes.
- ✓ Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité : Density Functional Theory (DFT) plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de *Schrödinger* sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie ( $E$ ) et la fonction d'onde ( $\Psi$ ) d'un système quantique décrit par l'équation  $H\Psi = E\Psi$ , où  $H$  est l'opérateur Hamiltonien, représentant l'énergie totale du système.

Dans les calculs de premier-principes, la grandeur primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental d'un arrangement d'une structure donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites.

La difficulté dans ce genre de calcul réside dans la forte interaction interélectronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à d'autres électrons du système et pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental réelle ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde d'électrons individuels. Cette dépendance de la fonction d'onde du

système vis-à-vis des coordonnées de tous les électrons est très complexe, seul le cas de l'atome d'hydrogène peut être traité de manière exacte.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un système complexe. L'approximation adiabatique (*Born-Oppenheimer*) consiste à faire séparer les mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitale", qui en *Hartree-Fock* se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono électronique, alors qu'en DFT [1] c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

## II.1.2. Description des états électroniques

### II.1.2.1. Résolution de L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation des particules (les électrons, les noyaux...) à l'origine de leurs propriétés. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. Les propriétés d'un système en mécanique quantique peuvent se déduire des fonctions d'onde  $\Omega$  de l'équation de *Schrödinger* dépendant des positions électroniques  $r = \{r_1, \dots, r_n\}$  et nucléaires  $R = \{R_1, \dots, R_m\}$ . Ces fonctions d'onde sont des vecteurs normalisables d'un espace de *Hilbert*.

➤ L'équation de *Schrödinger* indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H}/\Omega(r, R) = \varepsilon/\Omega(r, R) \quad (1)$$

### II.1.2.2. Construction de l'opérateur Hamiltonien

La résolution de l'équation de *Schrödinger* écrite avec un Hamiltonien qui contient à la fois les degrés de libertés « ioniques » et « électronique » :

$$\hat{H} = \hat{T}_{noy} + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-noy} + \hat{V}_{noy-noy} \quad (2)$$

Où  $\hat{T}_{noy}$  et  $\hat{T}_e$  sont les opérateurs d'énergie cinétique associés aux noyaux et aux électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\hat{T}_{noy} = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 \quad (3)$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad (4)$$

➤ Les opérateurs des énergies potentielles électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad (5)$$

$$\hat{V}_{e-noy} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{|r_i - R_A|} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{noy-noy} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \quad (7)$$

Les indices  $i = (1...N)$  et  $A = (1...M)$  sont adoptés de manière à distinguer les grandeurs électroniques et les grandeurs nucléaires. Vu le nombre élevé de degrés de liberté ( $3N+3M$ ) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes, leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser [2]. L'une des solutions préconisées est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices.

### II.1.3. Les approximations pour la résolution de l'équation de Schrödinger

#### II.1.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [3] se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $T_{noy} = 0$ ) et l'énergie coulombienne ( $V_{noy-noy}$ ) due à la répulsion entre noyaux devient une constante.

A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de *Schrödinger* d'un système à ( $N$  électrons +  $M$  noyaux), à la résolution de l'équation pour un système à  $N$  électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur

$V_{\text{ext}} \propto V_{\text{noy-noy}}$ ). L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de type monoélectronique ( $T_e$  et  $V_{\text{noy-e}}$ ) et biélectronique ( $V_{e-e}$ ) :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-\text{noy}} \quad (8)$$

$$\text{Soit : } \hat{H} = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Zne^2}{|r_i - R_A|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad (9)$$

Cette approximation ne suffit cependant pas à résoudre l'équation de *Schrödinger* (9), à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est toujours couplée à l'approximation de *Hartree* [4], qui considère les électrons comme indépendants (c'est-à-dire, sans corrélation, chacun d'eux évoluant dans le champ moyen créé par tous les autres) et celle de *Hartree-Fock* [5], qui tient en compte de l'antisymétrie des fonctions d'ondes (à travers le déterminant de *Slater*).

Les approximations de *Hartree* et de *Hartree-Fock* sont les plus utilisées en chimie quantique pour l'étude des atomes et des molécules, et peuvent donner de très bons résultats par rapport à l'expérience ; mais pour les solides, elles sont moins précises [6]. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (**Density Fonctionnel Theory**).

### II.1.3.2. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de *Thomas* [7] et *Fermi* [8]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en leitmotiv depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de *Kohn et Sham* [9].

On notera qu'il est intéressant d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales ou, à la limite, de six coordonnées si l'on considère deux populations de spin ( $\uparrow$  et  $\downarrow$ ) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour  $N$  électrons celle-ci dépendrait de  $3N$  variables pour un système sans spin, et de  $6N$  variables pour un système magnétique, tâche impraticable [10]

### II.1.3.3. Premier théorème de Hohenberg-Koh : $E = E[\rho]$

Le premier théorème de *Hohenberg et Khon* [11] a démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont

complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  au lieu de sa fonction d'onde. Elle s'écrit sous la forme :

$$E = E[\rho(r)] \quad (10)$$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien  $H$  (8), 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  $H$ . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons  $N$  du système ainsi que le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$ , alors nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Alors, ce théorème consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond à 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  $\rho$  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.

➤ L'équation (22) peut se réécrire en séparant les parties dépendantes du système ( $N, V_{\text{ext}}$ ) de celles qui ne le sont pas :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{e-n}[\rho(r)] \quad (11)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) \cdot V_{\text{ext}}(r) \cdot dr \\ F[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \end{array} \right. \quad (12)$$

$$\quad \quad \quad (13)$$

Où :  $\left\{ \begin{array}{l} V_{\text{ext}}(r) : \text{est le potentiel extérieur.} \\ F[\rho(r)] : \text{est la fonctionnelle de } \textit{Hohenberg et Kohn}. \end{array} \right.$

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

$$V_{e-e}^{\text{cla}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \cdot \rho(R)}{r - R} dr \cdot dR \quad (14)$$

#### II.1.3.4. 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,

le second théorème de *Hohenberg* et *Kohn* montre que la densité qui varie à l'état fondamental est la densité qui minimise  $F[\rho(r)]$ .

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (15)$$

➤ Par conséquent, si cette fonctionnelle universelle est connue, alors il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho(r)]$ .

➤ En résumé :

- Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  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 recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie.

### II.1.3.5. Equations de Kohn-Sham pour une particule

En fonction des représentations qui sont utilisées pour décrire la densité, le potentiel et les orbitales *Kohn-sham* ; on peut créer une classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT. Ainsi, on effectue de nombreux choix dans le but de minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.

On peut ainsi présenter le schéma (**Fig.II.1.1**) comme un arbre des possibilités de traitement DFT, tous issus de la même base. L'utilisation explicite d'une base peut être évitée en construisant les orbitales *Kohn-Sham* en effectuant une résolution numérique sur des grilles des équations différentielles. Cependant, il est important de noter que presque toutes les approches qui ont été proposées pour les solides (y compris les méthodes pseudo-potentiels et LAPW) se basent sur une méthode d'expansion d'une base d'orbitales *Kohn-Sham* sont de la forme :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (16)$$

Où :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_j(r) \text{ sont les fonctions de base} \\ C_{ij} \text{ sont les coefficients de développement.} \end{array} \right.$$

La résolution des équations de *Kohn et Sham* revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Sa résolution pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Fig.II.1.2**.

➤ On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (17)$$

Où : (H): représente la matrice Hamiltonienne et (S) : la matrice de recouvrement.

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (18)$$

Où :  $\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{i} : \text{représente la } i\text{ème itération} \\ \boldsymbol{\alpha} : \text{un paramètre de mixage.} \end{array} \right.$

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

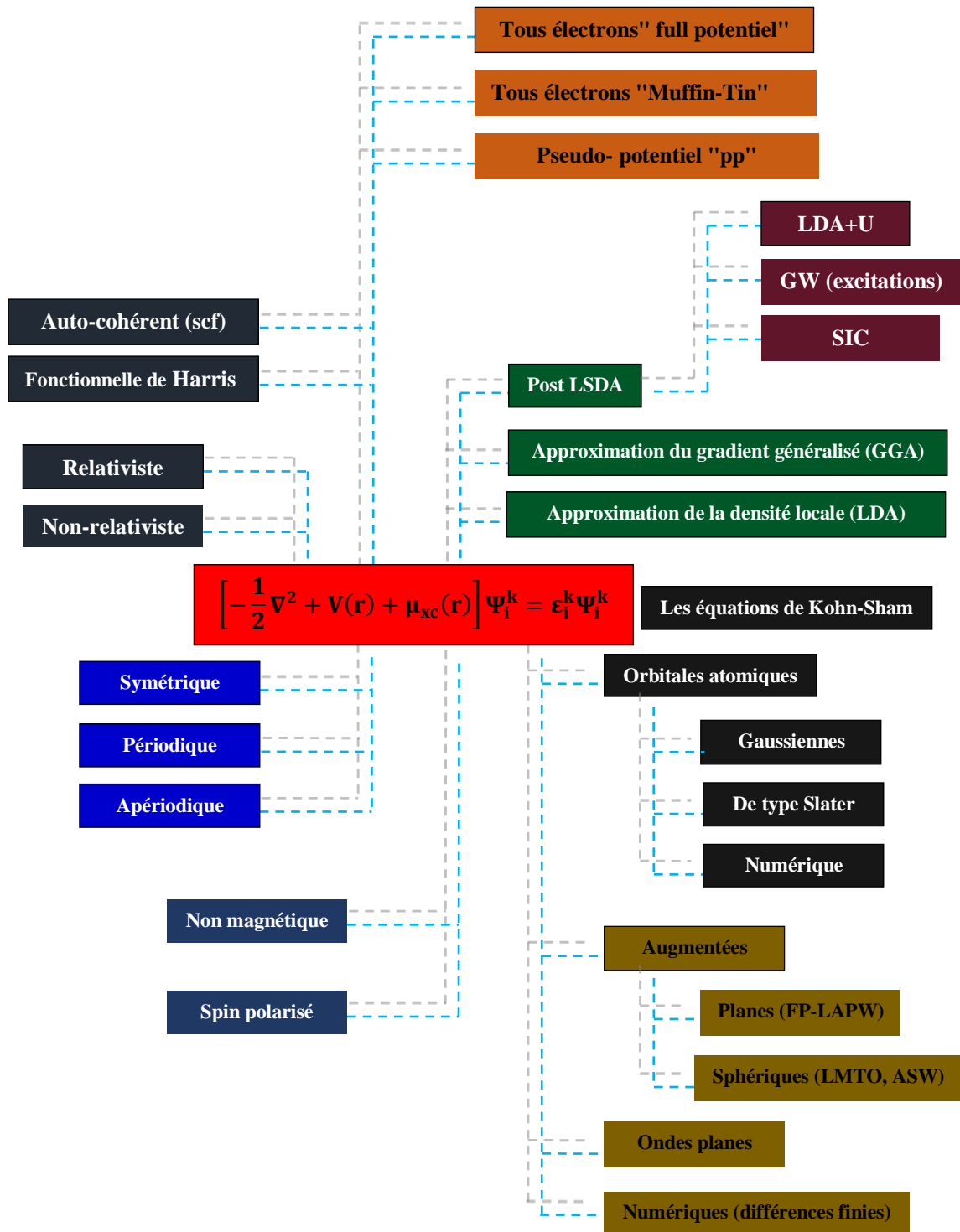


Fig.II.1.1. Représentation schématique des différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.

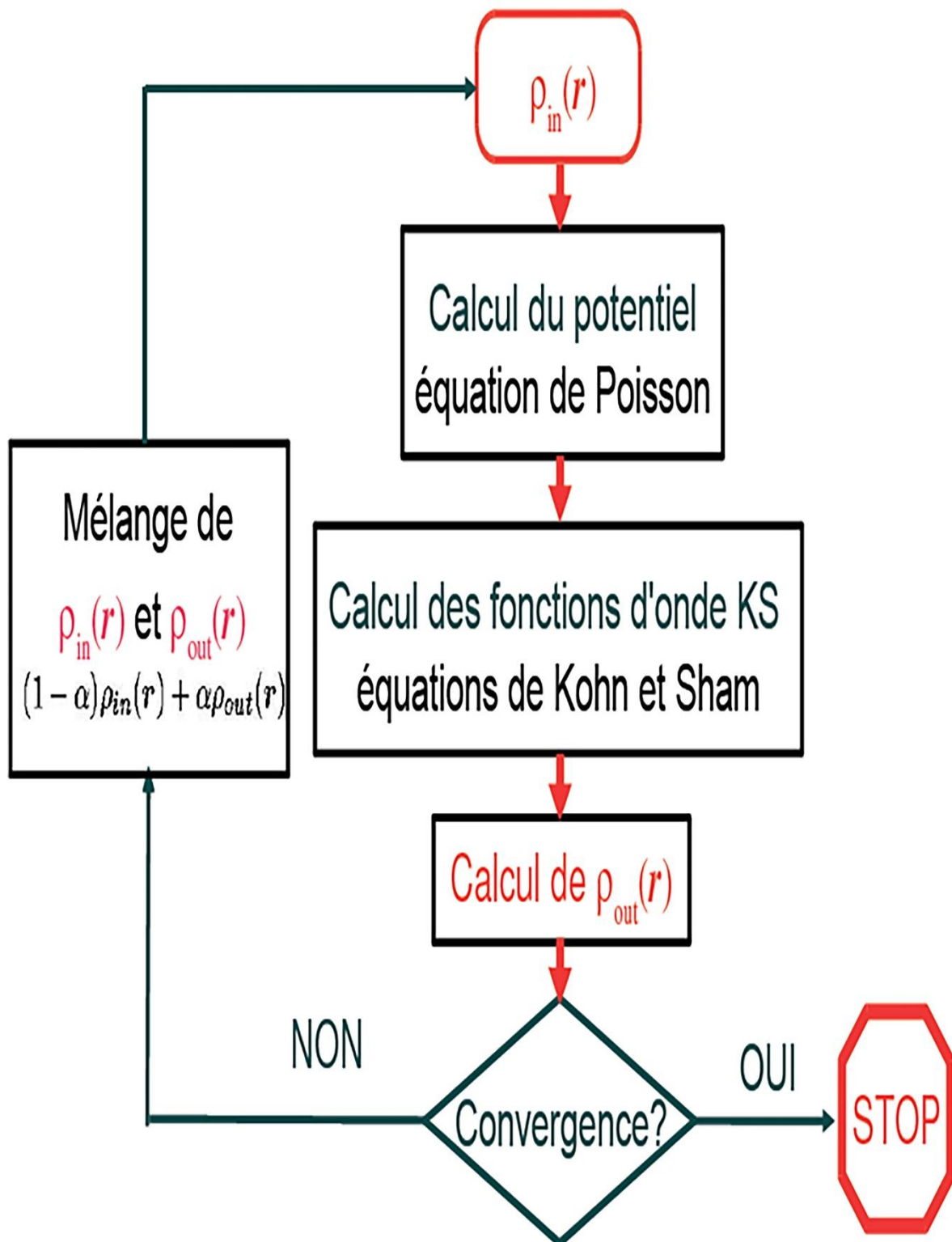


Fig.II.1.2. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

### II.1.3.6.a. L'Approximation de la Densité Locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point  $\vec{r}$ .
- La densité  $\rho(\mathbf{r})$  est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $\vec{r}$ .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

➤ L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3 r \quad (19)$$

Où:  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

➤ A partir de  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ , le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta(\rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})])}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (20)$$

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

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3 r \quad (21)$$

➤ L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (22)$$

Où :

$$\begin{cases} E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \text{ est l'énergie d'échange} \\ [\rho(\mathbf{r})] \text{ est l'énergie de corrélation.} \end{cases}$$

➤ L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en  $\rho^{1/3}$  par la formule de *Dirac Fermi* et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\begin{cases} \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -0.4581/r_s \\ \rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1} \end{cases} \quad (23)$$

➤ Le terme de corrélation a été estimé en premier par *Wigner* par:

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = \frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (24)$$

➤ Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par *Ceperly et Alder [12]*, et a été donnée par *Perdew et Zunger [13]* par :

$$\begin{cases} \varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} & r_s > 1 \end{cases} \quad (25)$$

$$\begin{cases} \varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s & r_s < 1 \end{cases} \quad (26)$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de *Kohn et Sham [9]*, *Hedin et Lundqvist [14]* et *Perdew et Wang [15]*.

### II.1.3.6.b. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

C'est une amélioration de l'approximation de la densité locale dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $|\nabla\rho(r)|$ .

Ainsi la fonctionnelle  $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans ce cas, la contribution de  $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (27)$$

Où :  $\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctions de type GGA [16, 17] permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA

en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90. On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de *Perdew et al* (1991) [18] et *Perdew et al* (1996) [19] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [20] et *Perdew* [21].

### II.1.3.6.c. L'approximation DFT+U

La DFT conventionnelle donne des résultats incorrects pour les systèmes comportant de fortes corrélations électroniques. Ainsi, pour certains matériaux, dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit des liaisons métalliques ou de faibles gaps [22]. Le problème est dû à l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation conduisant à une mauvaise estimation de la corrélation électronique [23]. C'est principalement le cas pour des matériaux contenant des ions à couches *d* ou *f* incomplètes, tels que les actinides ou les oxydes de métaux de transition. Les électrons *d* et *f* sont localisés sur chaque atome de métal et les termes d'énergie coulombienne et d'échange interatomique associés sont à la fois nombreux et larges, compte tenu de la présence de nombreux électrons et l'encombrement local des fonctions d'onde impliquées. Comme la DFT conventionnelle n'annule pas convenablement l'auto-interaction électronique, la répulsion électron-électron est surestimée. Ainsi, les calculs DFT conventionnels ne délocalisent pas correctement les électrons en vue de réduire l'énergie de répulsion, ce qui donne à un isolant un caractère métallique.

Pour résoudre ce problème, on utilise des méthodes qui représentent avec précision les énergies d'auto-interaction, en particulier celles qui proviennent des électrons dans les états localisés [24-28]. Parmi ces méthodes, la méthode DFT+U [29, 30] donne de bons résultats à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (gap) et le moment magnétique. Dans cette méthode, les interactions entre électrons dans des états localisés sur le même centre atomique sont traitées de la même façon que dans la méthode *Hartree-Fock*, le reste étant traité par la DFT.

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{ilm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + E^{on-site}[\{n_{ilm\sigma}\}] - E^{dc}[\{N_{Il\sigma}\}] \quad (28)$$

Ici,  $E^{DFT+U}$  est l'énergie totale du système,  $E^{DFT}$  est l'énergie du système donné par la DFT (basée sur la densité électronique  $\rho$ ),  $E^{on-site}$  est l'énergie de *Hartree-Fock* provenant des interactions sur site entre électrons localisés, et  $E^{dc}$  est le terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans  $E^{DFT}$  et  $E^{on-site}$ . L'énergie d'interaction sur site  $E^{on-site}$  dépend du nombre d'électrons qui occupent les orbitales localisées  $\phi_{ilm\sigma}$ , qui sont centrées sur un atome I et caractérisées par

un moment angulaire  $l$ , un nombre quantique magnétique  $m$ , et un spin  $\sigma$ . Les nombres d'occupation  $n_{ilm\sigma}$  sont obtenus par projection des orbitales DFT de *Kohn-Sham* pour le système total en un ensemble de ces orbitales localisées. La valeur  $N_{I\sigma}$  qui entre en compte dans  $E^{dc}$  correspond au nombre total d'électrons pour un spin et un moment angulaire donnés qui sont localisés sur I, i, e,  $N_{I\sigma} = \sum_m n_{ilm\sigma}$ .

Evaluer l'énergie avec l'équation (28) requiert des expressions pour  $E^{\text{on-site}}$  et  $E^{dc}$ . Plusieurs expressions ont été proposées dans la littérature [31, 32]. Nous n'insisterons que sur l'approche invariante d'un point de vue rotationnel proposée par *Dudarev* [32], qui sera désignée comme seule méthode DFT+ $U$  pour la suite des calculs. Elle conduit à la fonctionnelle d'énergie totale suivante :

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{ilm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + \sum_{I,l,m,\sigma} \frac{(U_{II}-J_{II})}{2} (n_{ilm\sigma} - n_{ilm\sigma}^2) \quad (29)$$

Où  $E^{DFT}[\rho]$  correspond à l'énergie DFT obtenue en utilisant la densité électronique totale et incluant les interactions sur site, qui sont incorrectes ; quant au second terme, il corrige cet aspect. En effet, il sert de fonction de pénalité qui dirige le système vers des densités électroniques dans lesquelles les états localisés  $\Psi_{ilm\sigma}$  ont un nombre d'occupation soit de 0, soit de 1. Cela contrebalance la tendance qu'a la DFT de surdélocaliser ces états et amène à une description améliorée de la structure électronique. En particulier, les énergies des états localisés vont être déplacées de leurs valeurs DFT de sorte que la largeur de bande interdite est agrandie, ce qui confère un caractère plus isolant au système.

Le paramètre  $U_{II}$  décrit le surcoût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I.

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

Tandis que le paramètre  $J$  correspond à une énergie d'échange.

L'application de l'équation (42) nécessite le choix des paramètres  $U_{II}$  et  $J_{II}$ . Ces valeurs ne sont pas connues a priori et dépendent du système considéré. Elles peuvent être déterminées en utilisant deux approches :

- Soit, elles sont déduites à partir de calculs *Hartree-Fock* (méthode *ab-initio*) [33] ;
- Soit à partir d'une étude de l'influence de ces paramètres sur différentes propriétés (paramètres de maille, gap, moment magnétique) ; on choisit de façon empirique une valeur de  $U$  qui correspond au meilleur compromis pour la prédiction des propriétés étudiées [34, 35].

La méthode empirique sera utilisée par la suite car elle est plus simple à mettre en œuvre et, bien qu'elle ne s'appuie pas sur des bases théoriques très élaborées, elle donne des résultats équivalents à la méthode *ab-initio*.

#### II.1.3.6.d. Approximation mBJ (*modified Becke-Johnson*)

Le *Becke-Johnson* (BJ) potentiel d'échange-corrélation semi-local et sa forme modifiée proposée par *Tran et Blaha* (TB-MBJ) [36] ont suscité beaucoup d'intérêt récemment en raison des lacunes de la bande étonnamment précise qu'ils peuvent offrir pour de nombreux semi-conducteurs et des isolants.

Le 3 juin 2009 *Tran et Blaha* ont mis au point une nouvelle fonctionnelle appelée (mBJ) qui est une version modifiée de la fonctionnelle de *Becke et Johnson* et qui a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calcul le plus souvent utilisés tel que LDA [12] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [37].

*Tran et Blaha* proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de *Becke et Johnson* sous forme :

$$mBJ(r) = c v_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (31)$$

Avec :

$$\text{La densité électronique :} \quad \rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (32)$$

$$\begin{aligned} &\text{La densité d'énergie cinétique} \\ &\text{(Tran et Blaha fait partie des} \\ &\text{méta-GGA) :} \end{aligned} \quad t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \quad (33)$$

$$\text{Le potentiel de Becke-Roussel} \quad v_{x;\sigma}^{BR}(r) \quad (34)$$

Le potentiel de *Becke-Roussel* proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de *Slater* utilisé dans *Becke et Johnson* [38]. Pour les atomes ils sont quasiment identiques [36].

#### Une Becke et Jonson modifiée : le paramétré ‘c’

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend  $c=1$  ; on retombe sur la fonctionnelle de *Becke et Johnson* [37].

Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de :

$$\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} \quad (35)$$

La forme proposée est la suivante :  $c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2}$  (36)

Où  $\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ et } \beta \text{ sont deux paramètres libres} \\ V_{\text{cell}} \text{ le volume de la cellule unitaire du système.} \\ \alpha = -0.012 \text{ sans unités.} \\ \beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2} \end{array} \right.$

➤ Nous allons à présent nous intéresser à l'influence de la variation de  $E_{\text{XC}}$  sur les gaps électroniques.

- Pour  $c = 1$  On remarque que la mBJ, donne un meilleur gap que la LDA, mais moins bon que le gap expérimental.

- Pour  $c > 1$ , les gaps augmentent d'une manière monotone avec, si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour *Becke et Johnson* [36, 37].

➤ Il faut trouver des valeurs de  $c$  de fonctionnement optimal.

➤ On peut citer à titre d'exemple :

- Pour les solides avec de petits gaps (Ge par exemple), cette valeur est comprise entre 1.1 et 1.3 (sans unités) [36].

- Pour les solides avec de grands gaps (LiF par exemple), cette valeur est comprise entre 1.4 et 1.7 (sans unité) [36].

### II.1.3.7. La self –Consistance dans les calculs de la DFT

La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Fig.II.1.3**. On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{\text{ent}}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :  $(H - \varepsilon iS) = 0$ , ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{\text{sort}}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge  $\rho_{\text{ent}}$  et  $\rho_{\text{sort}}$  de la manière suivante :

$$\rho_{\text{ent}}^{i=1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{ent}}^i + \alpha\rho_{\text{sort}}^i \quad (37)$$

$i$  représente la  $i^{\text{eme}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

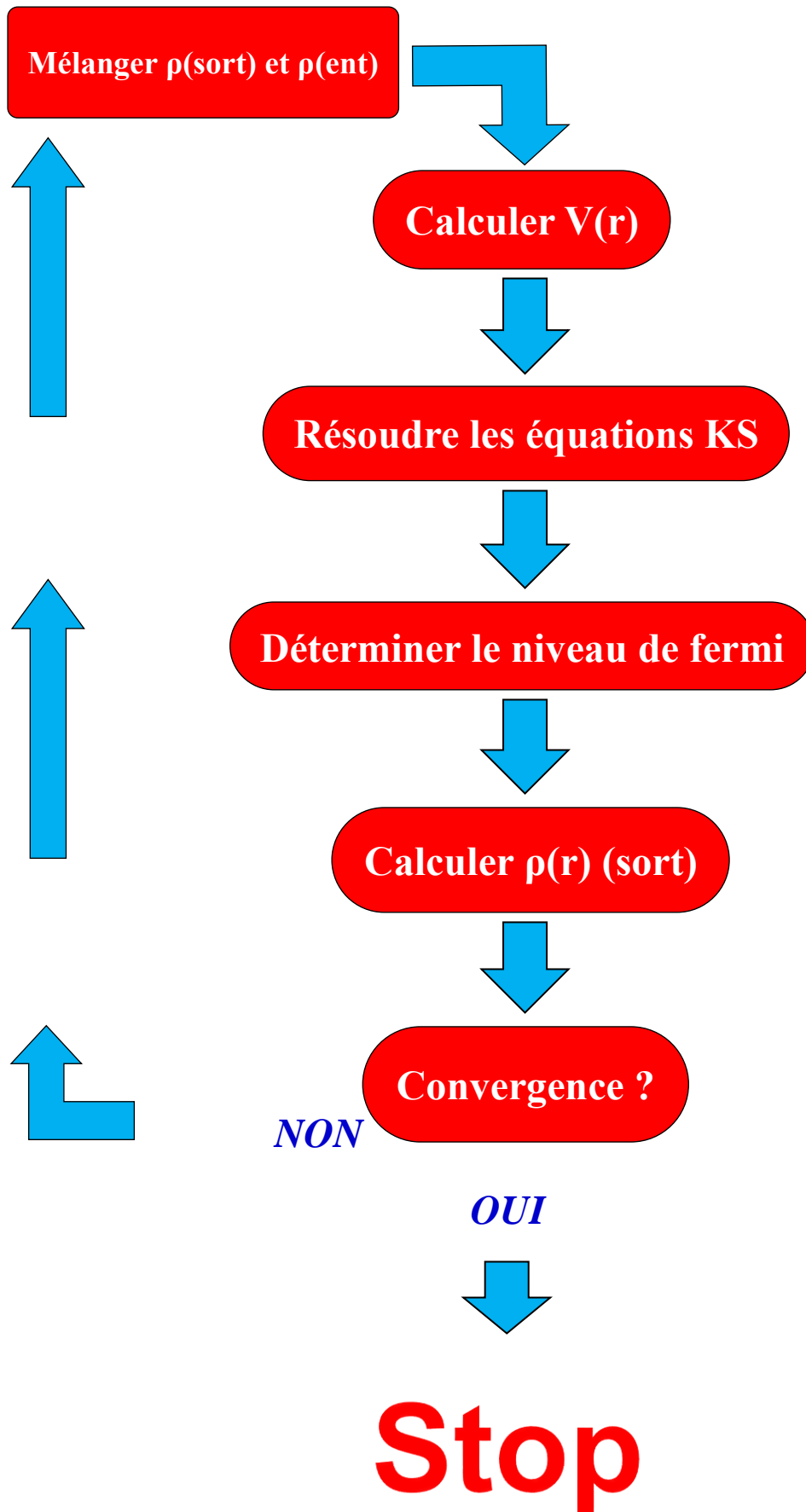


Fig.II.1.3. Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle.

## II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

### II.2.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de *premier-principes*, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* et basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) :

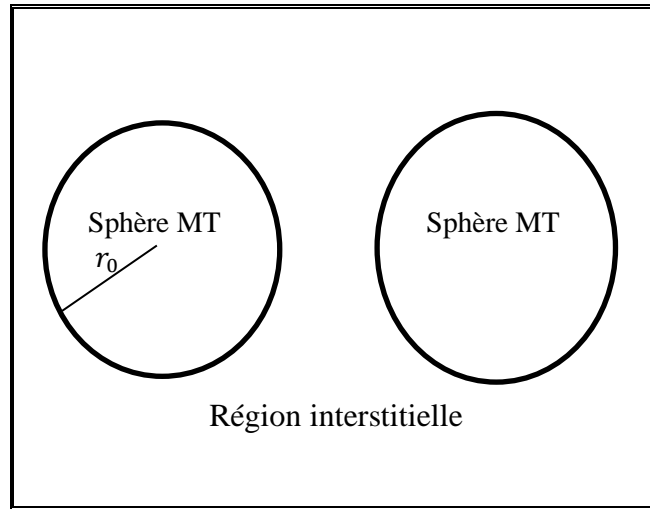
- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [39, 40], utilisables, par exemple, pour les bandes *d* des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [40, 41] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère *s-p* des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [42] et la méthode de la fonction de *Green* de *Korringa, Kohn et Rostoker* (KKR) [43, 44] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [45] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales *Muffin-Tin* linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### II.2.2. La méthode APW

*Slater* expose la méthode des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) dans son article [50]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme *Muffin-Tin* (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *Muffin-Tin* de rayon  $R_\alpha$ .

Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases

différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère *Muffin-Tin* et ondes planes dans la région interstitielle (**Fig.II.2.1**).



**Fig.II.2.1.** Répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

La fonction d'onde  $R(r)$  est alors de la forme :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (38)$$

Où :  $\left\{ \begin{array}{l} R_\alpha : \text{représente le rayon de la sphère } \textit{Muffin-Tin}. \\ \Omega : \text{est le volume de la cellule}. \\ A_{lm} : \text{sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques } Y_{lm}. \end{array} \right.$

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (39)$$

Avec :  $\left\{ \begin{array}{l} V(r) : \text{représente le potentiel } \textit{Muffin-Tin}. \\ E_l : \text{représente l'énergie de linéarisation}. \end{array} \right.$

Les fonctions radiales définies par (51) sont orthogonales à tout état de cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [53] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r.U_2}{dr^2} \quad (40)$$

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

Le recouvrement construit en utilisant l'équation (52) et en l'intégrant par parties. *Slater* justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_1$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\Psi(r)$  à la surface de la sphère *Muffin-Tin*, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après un calcul algébrique, nous obtenons :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_1(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (41)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_1$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_1$ . En conséquence, l'énergie  $E_1$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_1(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (53). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_1$ , la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère *Muffin-Tin*, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport à celles d'onde plane. Afin de

surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [46] et par *Andersen* [45]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Psi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### II.2.3. La méthode LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW : Linearised Augmented Plane Wave*), développée par *Andersen* [45], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par *Slater* [42-47] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de *Loucks* [48]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de *Poisson* [49] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère *Muffin-Tin* (MT), développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{i.k.r} & \text{à l'extérieure la sphère} \end{cases} \quad (42)$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW (Full-Potential LAPW).

### II.2.4. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (52) et la fonction  $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (43)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  assurent, à la surface de la sphère *Muffin-Tin*, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (44)$$

Sachant que les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_1$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. À l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_1$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction  $U_1$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_1$  et de l'énergie  $E_1$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_1, r) + (E - E_1)\dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_1)^2] \quad (45)$$

Où :  $O[(E - E_1)^2]$  : représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *Muffin-Tin*. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_1)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_1)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_1$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

En général, si  $U_1$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_1$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère *Muffin-Tin* ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW. *Takeda* et *Kubler* [50] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle les  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée.

On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{11}$  proche de  $E_{12}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. *Singh* [51] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *Cut-off* des ondes planes.

### II.2.5. Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de **Fig.II.2.2**.

La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de *Fourier* [52, 53].

*Mattheiss* [54] a utilisé la formule de *Wigner* [55] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (46)$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de  $\rho$  et un potentiel à symétrie sphérique.



**Fig.II.2.2.** Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

### II.2.6. Traitement des effets de spin-orbite

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bande et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit :

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_G^\sigma | H^{so} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle \\ &= \sum_{lm'l'm} \left[ A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G) \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right. \\ &+ \left. A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right] \end{aligned} \quad (47)$$

$$\text{Soit } \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\delta_{ll'} (\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{\alpha'}) \int dr P_l P_{l'} \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (48)$$

Où  $\int P_l$  : est la partie la plus importante de la fonction radiale  $U_l$   
 $\int V$  : est la partie sphérique du potentiel.

### II.2.7. Amélioration de la méthode FP-LAPW

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [35]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible, et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales  $4f$  [56, 57] et les éléments des métaux de transition [58, 59]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : L'usage des fenêtres d'énergie multiple et l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### II.2.8. Le code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN qui représente un ensemble de programmes élaborés par *Blaha, Schwarz* et leurs collaborateurs [60]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [61], les minéraux [62], les surfaces des métaux de transition [63], les oxydes non ferromagnétiques [64], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [65]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [66], qui a été par la suite amélioré pour

donner le WIEN2k [67]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans **Fig.II.2.3**.

Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

### II.2.8.1. L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de *Brillouin*...etc.

Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

**NN** : Un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

**SYMMETRY** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

**KGEN** : il génère le nombre de points  $k$  dans la zone de *Brillouin*.

**DSART** : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

### II.2.8.2. Calcul auto-cohérent (self-consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

**LAPW0** : génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

**LAPW1** : Permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcule les états et les densités de cœur.

**MIXER** : Effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

### II.2.8.3. Détermination des propriétés de l'état fondamental

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées. Mais pour arriver à mieux décrire ces propriétés physiques, plusieurs modifications sont nécessaires à chaque fois qu'un problème se présente, ou bien un résultat est n'est satisfaisant qualitativement, mais *Peter Blaha* est toujours là pour résoudre le problème en proposant de nouvelles approximations ou bien des modifications sur les approches déjà utilisées. Ces dernières années le code Wien2K a subi diverses modifications, la dernière » version est celle de 2018.

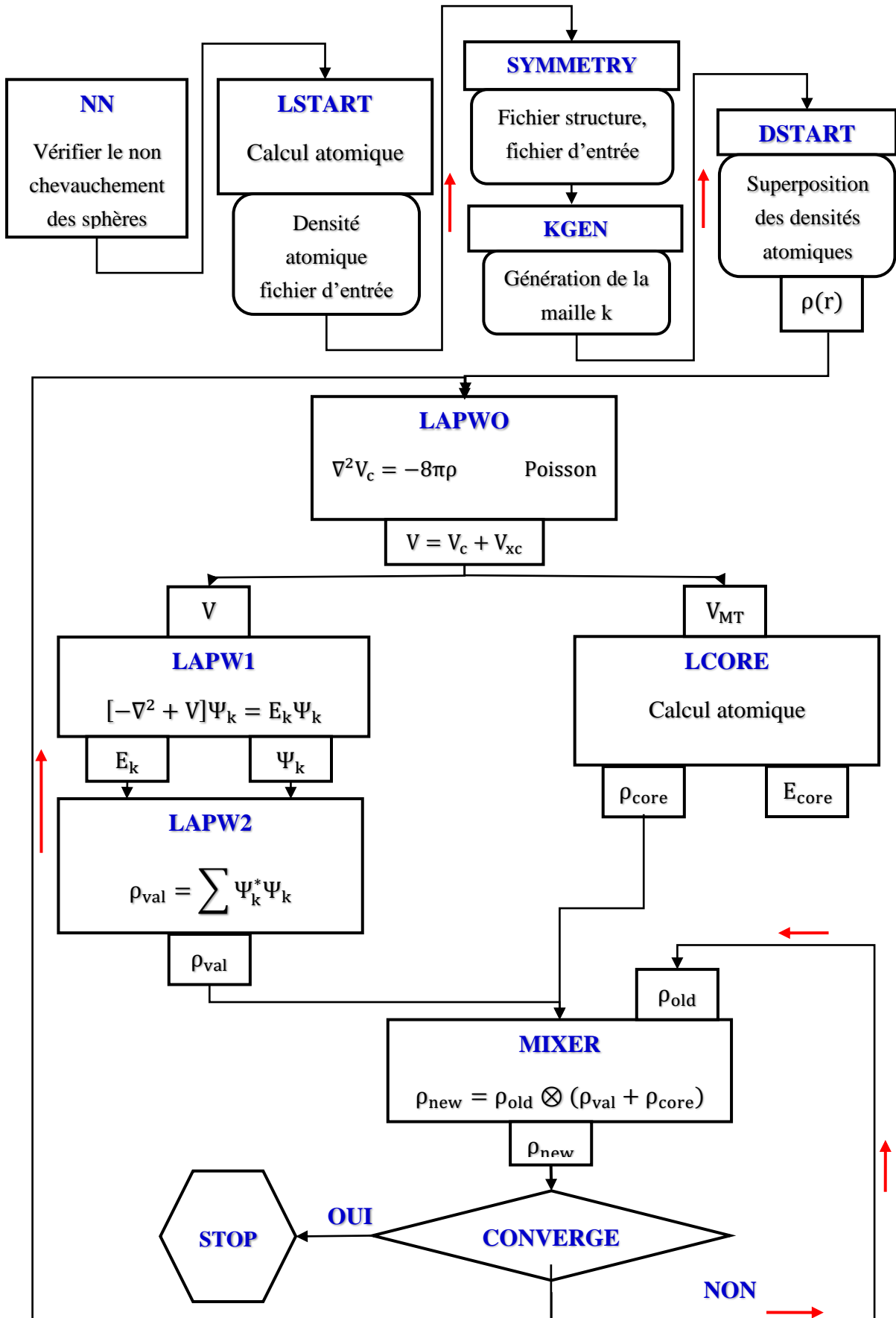


Fig.II.2.3. L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)

## Références bibliographiques

- [1] B. Eberhard, K. U. Gross and Reiner M. Dreizler, *Density Functional Theory*, Springer, (1995).
- [2] X. Blase, *DFT – Les fondements*, Ecole SEMAT, (2000).
- [3] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 84, 457 (1927).
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc*, 24, 89 (1928).
- [5] V. Fock, *Z. Phy. Rev.* 61, 126 (1930).
- [6] S. Cottenier, “Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction”, (2nd edition) (2013).
- [7] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc*, 23, 542 (1927).
- [8] E. Fermi, *Z. Phys*, 48, 73 (1928).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, 1133 (1965).
- [10] Site web: [http://www-fourier.ujf-grenoble.fr/~faure/enseignement/meca\\_q/cours\\_chap5.pdf](http://www-fourier.ujf-grenoble.fr/~faure/enseignement/meca_q/cours_chap5.pdf).
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [12] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett. B* 23, 5048 (1980).
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [16] K. Burke, J. P. Perdew and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 109, 3760 (1998).
- [17] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54, 16533 (1996).
- [18] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 43, 6671 (1992).
- [19] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [20] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [21] J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, *Academie Verlag, Berlin*, 11 (1991).
- [22] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams and J. Kubler, *Phys. Rev. B* 30, 4734 (1984).
- [23] N. J. Mosey and E. A. Carter, *Phys. Rev. B* 76, 155123 (2007).
- [24] S. Massidda, A. Continenza, M. Posternak and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 55, 13502 (1997).
- [25] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* 74, 3224 (1995).
- [26] A. Svane and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1151 (1990).
- [27] C. Calandra and F. Manghi, *Phys. Rev. B* 50, 2074(1994).
- [28] T. Bredow and A. R. Gerson, *Phys. Rev. B* 61, 5194 (2000).
- [29] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan and A. I. Liechtenstein, *J. Phys. Cond. Matt.* 9, 767 (1997).
- [30] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57, 1505 (1998).
- [31] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* 52, 5467 (1995).
- [32] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* 56, 4900 (1997).
- [33] N. J. Mosey, P. Liao and E. A. Carter, *J. Chem. Phys.* 129, 014103 (2008).
- [34] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel and J. Hafner, *Phys. Rev. B* 69, 165107 (2004).

- [35] A. Rohrbach, J. Hafner and G. Kresse, *Phys. Rev. B* 70, 125426 (2004).
- [36] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009)
- [37] J. P. Perdew and K. Burke, *Int. J. Quantum Chem.* 57, 309 (1996).
- [38] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [39] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555 (1928).
- [40] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », 2, 8 (1965).
- [41] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [42] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [43] J. Koringa, *Physica*, 13, 392 (1947).
- [44] F. S. Ham and B. Segall, *Phys. Rev.*, 124, 1786 (1961).
- [45] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [46] D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [47] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry*, 1, 35 (1964).
- [48] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [49] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 24, 864 (1981).
- [50] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [51] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [52] R. C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* 17, 93 (1969).
- [53] A. D. McLaren, *Math. Comp.* 17, 361 (1963).
- [54] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33, 823 (1986).
- [55] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1002 (1934).
- [56] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [57] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [58] P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 46, 1321 (1992).
- [59] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992).
- [60] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University, Vienna, (1993).
- [61] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [62] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist*, 81, 545 (1996).
- [63] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [64] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038 (1998).
- [65] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [66] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, *WIEN97*, Technical University, Vienna, (1997).
- [67] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k*, K. Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, 3, 9501031 (2001).

## Chapitre III : Résultats et Discussion

### III.1. Etude des composés parents de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$

#### III.1.1. Introduction

Pour faire une étude fiable sur notre alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ , nous devons atteindre l'état fondamental des composés parents en l'occurrence les pérovskites  $BaRuO_3$  et  $GdRuO_3$  afin de faire une synthèse comparative des résultats de quelques propriétés physiques de ces composés et de comprendre l'influence de l'effet des cations Ba et Gd sur ces propriétés. Pour cela, nous avons réparti notre travail sur quatre étapes :

1. La détermination des propriétés structurales de nos matériaux  $BaRuO_3$  et  $GdRuO_3$  en optimisant leurs paramètres du réseau dans le but d'atteindre leurs états fondamentaux.
2. L'étude des propriétés magnétiques de nos 2 composés à travers le calcul des moments magnétiques qui est un indicateur très important sur le magnétisme dans nos matériaux.
3. L'étude des propriétés électroniques de nos 2 pérovskites via la structure de bandes d'énergie, la densité d'états électroniques et enfin les densités de charge et de spins.
4. L'étude des propriétés optiques de nos matériaux en calculant la fonction diélectrique et tout ce qui en dérive, comme le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction ....

Tous ces calculs ont été effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique *ab-initio* WIEN2k (0 °K, 0 Gpa) [1] qui est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total FP-(L)APW+*lo*.

#### III.1.2. Présentation des composés $BaRuO_3$ et $GdRuO_3$

##### III.1.2.1. La pérovskite $BaRuO_3$

Le ruthenate de baryum de formule chimique  $BaRuO_3$  est un oxyde de baryum et de ruthénium. Il cristallise dans la structure pérovskite et classifié comme étant le polytype des pérovskites de la forme  $ARuO_3$  car il adopte différentes structures cristallines sous l'influence de la température ou sous l'effet de la pression. Ces structures peuvent être hexagonale-4H [2], hexagonale-6H [3], hexagonale-10H [4], rhomboédrique-9R [5] ou cubique Pm-3m [6].

Il faut savoir que l'oxyde  $BaRuO_3$  a été synthétisé à maintes reprises par des chercheurs ; les résultats escomptés ont toujours fait l'unanimité.

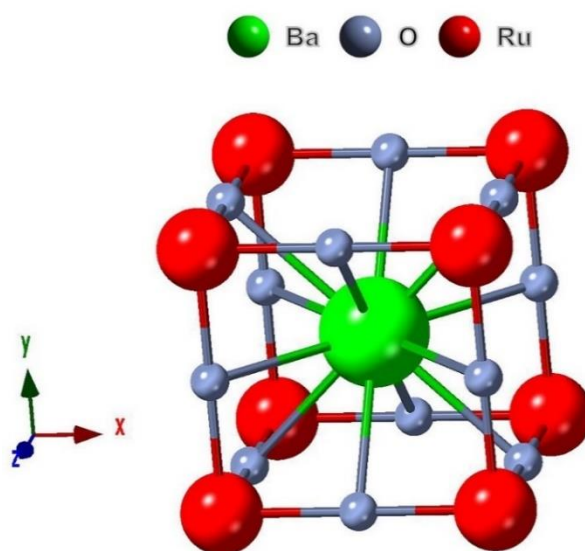
*Zhao et al.* [3, 7] ont mentionné en 2007 que l'oxyde  $BaRuO_3$  de structure cristalline rhomboédrique-9R se comporte comme étant un isolant avec un pseudo-gap à la température

de 110 °K et que cet oxyde devient paramagnétique à caractère métallique à la température de 1000 °K et à pression de 36 GPa. Ce résultat est confirmé par *T. W. Noh et al.* [8].

De leur part *Lee et al.* [9] ont non seulement confirmé les résultats de *Zhao et al.*, ainsi que ceux de *Noh et al.*, mais aussi les ont améliorés par cette valeur de 0.1 eV, attribuée au pseudo-gap suscité. Ils ont aussi affirmé, avoir constaté un comportement métallique pour la phase (4H) à des températures inférieures à 4 °K.

*C.-Q. Jin et al.* [10] ont synthétisé la structure cubique de la pérovskite BaRuO<sub>3</sub> de groupe spatial Pm-3m (**Fig.III.1.1**) sous la pression de 18 Gpa et à la température de 1000 °K. Ils ont mentionné que ce composé cubique reste métallique à 4 °K et présente une transition ferromagnétique à la température de *Curie*,  $T_c = 60$  °K.

Enfin, il est à noter qu'à pression atmosphérique, le composé BaRuO<sub>3</sub> a une structure rhomboédrale-9R. Cette structure devient sous la pression de 15 kbar, hexagonale-4H de groupe spatial p63/mmc qui se transforme à son tour en structure hexagonale-6H à 30 kbar [3].



**Fig.III.1.1.** La structure cubique (Pm-3m) du composé BaRuO<sub>3</sub>.

### III.1.2.2. L'ortho-pérovskite GdRuO<sub>3</sub>

Le ruthénate de gadolinium de formule chimique GdRuO<sub>3</sub> est un oxyde de gadolinium et de ruthénium. Le composé GdRuO<sub>3</sub> (**Fig.III.1.2**) a été synthétisé à haute pression par *Alexandra L. Sinclair et al.* [11] en 2013. Il adopte ainsi une structure orthorhombique de groupe d'espace Pnma avec une distorsion tétragonale de l'octaèdre RuO<sub>6</sub> et a un comportement semi-conducteur. Je rappelle que ce composé n'a jamais fait l'objet d'une

étude *ab-initio* à ce jour. C'est pour cette raison que notre intérêt était grandiose pour une étude approfondie de ce composé ortho-pérovskite.

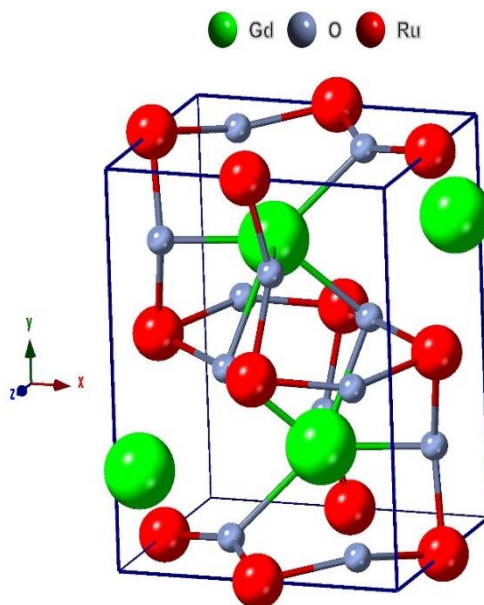


Fig.III.1.2. La structure orthorhombique (Pnma) du composé  $\text{GdRuO}_3$ .

### III.1.3. Détails de calcul

Tout au long de ce travail, les calculs ont été effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique *ab-initio* WIEN2k [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de la méthode FP-(L) APW+lo [12]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité au début avec l'approximation du gradient généralisé GGA implémentée par Perdew, Berke et Erenzhop [13] pour optimiser les structures cristallines et étudier les structures électroniques et le magnétisme. Il est bien connu que l'approximation GGA sous-estime les gaps d'énergie [14]. Ceci est principalement dû au fait qu'elle a des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation. C'est pour cette raison que le formalisme d'Hubbard [15] via l'approximation GGA+U [16] a été utilisé, c'est surtout pour traiter la forte répulsion coulombienne entre les électrons localisés Ru-4d et Gd-4f ( $U=6$  eV). L'approximation mBJ+U « combinaison de l'approche GGA+U avec l'approximation de Becke-Johnson modifiée (mBJ) pour potentiel d'échange [17, 18] » est, elle aussi était utilisée du moment qu'il a été démontré que pour les calculs de structures électroniques, cette approximation améliore et produit des interstices semi-conducteurs pour les semi-conducteurs *sp*, pour les oxydes de métaux de transition, pour les isolants et enfin pour les semi-conducteurs à bande interdite [16, 17-20]. Nous avons pris en compte

la corrélation électronique et le couplage spin-orbite (SOC) dans cette approche pour seulement le composé GdRuO<sub>3</sub>.

Dans la méthode FP-(L)APW+*lo*, la cellule unitaire est divisée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (*Muffin-tin* sphères) de rayon  $R_{MT}$  et (ii) la région interstitielle.

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaisons harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères *Muffin-tin* avec un *cutoff* (rayon de coupure)  $l_{max}=10$ , et en série de *Fourier* dans la région interstitielle avec un *cutoff* (rayon de coupure)  $R_{mt}^{min} * K_{max}$  où  $R_{mt}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère *MT*,  $K_{max}$  est le *cutoff* du vecteur d'onde pour les ondes planes.

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul :

❖ **Les rayons *Muffin-Tin* ( $R_{MT}$ )** sont donnés en unité atomique (*u.a.*). Les valeurs de  $R_{mt}^{min}$  que nous avons utilisées représentent un bon choix pour notre calcul, ce choix est basé sur deux critères :

- 1- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (*Muffin-Tin*).
- 2- Eviter le chevauchement des sphères (*Muffin-Tin*).

❖ **Le paramètre de coupure  $RK_{max} = R_{mt}^{min} * K_{max}$**  où  $R_{mt}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère *MT* et  $K_{max}$  étant la norme de plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonction propres.

❖  $G_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge.

❖  $K$  est le nombre de points considérés dans la zone irréductible de *Brillouin* (*ZIB*).

Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale  $E_{tot}$  de nos pérovskites oxydes BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub> en fonction :

➤ Du **paramètre de coupure  $R_{mt}^{min} * K_{max}$**  noté aussi  $RK_{max}$ , ce dernier représente le plus grand vecteur des  $K_n$  dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\varphi_I^{K_n} = \sum_{K_n}^{K_{max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} C_{K_n} e^{K_n \cdot r} \quad (1.1)$$

Avec :  $K_n = G_n + K$ , où  $G_n$  sont des vecteurs du réseau de point  $K$  utilisés pour l'intégration dans la zone de *Brillouin*.

Les solutions aux équations de *Kohn-Sham* sont développées dans cet ensemble combiné de la base à la FP-LAPW selon la méthode variationnelle linéaire.

➤ Du **nombre de k points** ou point spéciaux  $K$  utilisés pour l'intégration dans la zone de *Brillouin*. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrales nécessaires au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale...). Les équations de *Kohn-Sham* sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux  $K$  discrets dans la zone de *Brillouin*. Le choix des points  $K$  doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde.

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre ( $R_{mt}^{min} * K_{max}$ ) et le nombre de points  $k$  assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe la valeur de ( $R_{mt}^{min} * K_{max}$ ) et on varie les valeurs du nombre de points  $k$ , pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale. L'ensemble des paramètres utilisés dans nos calculs sont rassemblés dans le **tableau III.1.1**.

Il faut rappeler que la densité d'état a été calculée avec une grille de 4x3x4 point  $k$  en utilisant la méthode du tétraèdre linéaire [21] avec les corrections *Blöchl* [22].

Dans ce travail, nous avons traité les états électroniques des atomes Gd ( $4f^7 5d^1 6s^2$ ), Ba ( $6s^2$ ), Ru ( $4d^7 5s^1$ ) et O ( $2s^2 2p^4$ ) comme étant des configurations des états de valence.

**Tableau III.1.1.** Les différents paramètres d'entrée inclus dans le calcul des propriétés structurales pour les composés BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub>

Composés	$R_{mt}$	$R_{mt}^{min} * K_{max}$	$k$ points	$G_{max}$	$l_{max}$
BaRuO <sub>3</sub>	Ba : 2.2 Ru : 1.8 O : 1.6	7	68 (4x3x4)	12	10
GdRuO <sub>3</sub>	Gd : 2.4 Ru : 1.8 O : 1.6	7	68 (4x3x4)	12	10

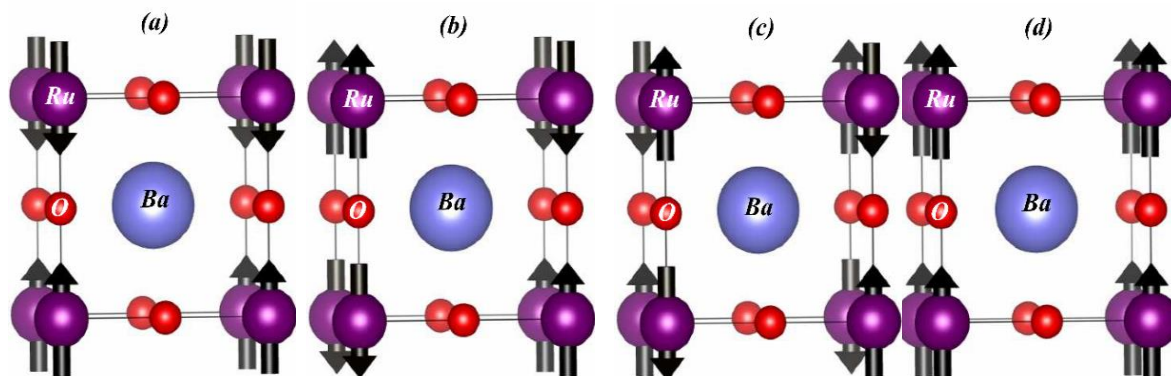
### III.1.4. Les propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales du matériau concerné. La connaissance de ces informations (paramètres d'équilibres) nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, magnétiques, etc....).

Notre travail consistait au début à étudier les propriétés structurales des deux oxydes BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub> représentées par respectivement **Fig.III.1.3** et **Fig.III.1.4**, dans quatre configurations différentes des éléments magnétiques qui sont Ru et Gd :

- ❖ Pour la structure cubique (BaRuO<sub>3</sub>), les 4 configurations de spin possibles sont de types :
  - Antiferromagnétique AFM-I

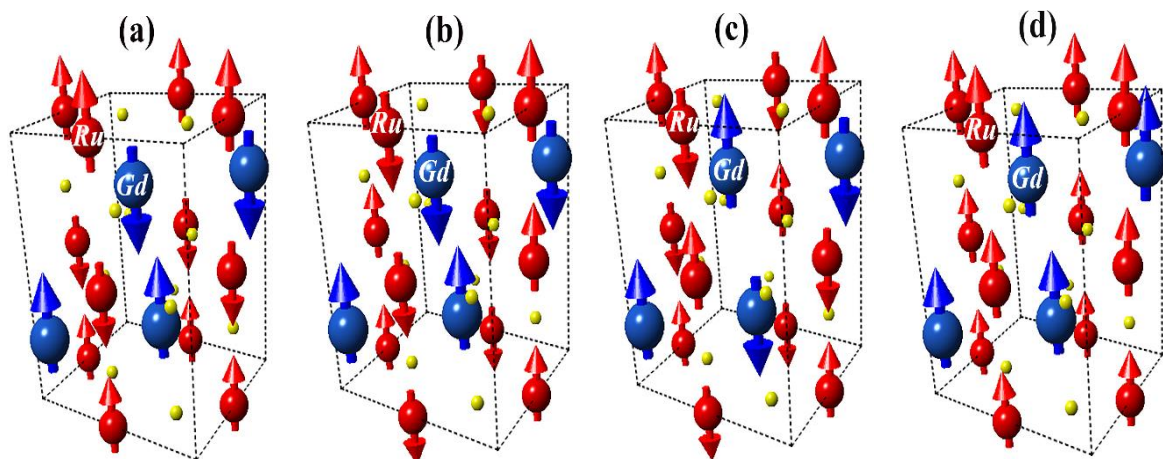
- Antiferromagnétique AFM-II
- Antiferromagnétique AFM-III
- Ferromagnétique FM



**Fig.III.1.3.** Représentations schématiques de l'arrangement des spins de l'élément Ru dans les états (a) AFM-I, (b) AFM-II, (c) AFM-III et (d) FM du composé BaRuO<sub>3</sub>.

❖ Pour la structure orthorhombique (GdRuO<sub>3</sub>), les 4 configurations de spin sont de type :

- Antiferromagnétique AFM-A
- Antiferromagnétique AFM-C
- Antiferromagnétique AFM-G
- Ferromagnétique FM



**Fig.III.1.4.** Représentations schématiques de l'arrangement des spins des éléments Gd et Ru dans les états : (a) AFM-A, (b) AFM-C, (c) AFM-G et (d) FM du composé GdRuO<sub>3</sub>.

### III.1.4.1. Structure cristallographique des pérovskites BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub>

Les deux structures, cubique de groupe d'espace Pm-3m et orthorhombique de groupe de symétrie Pnma respectivement des oxydes BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub>, sont illustrées par **Fig.III.1.5**.

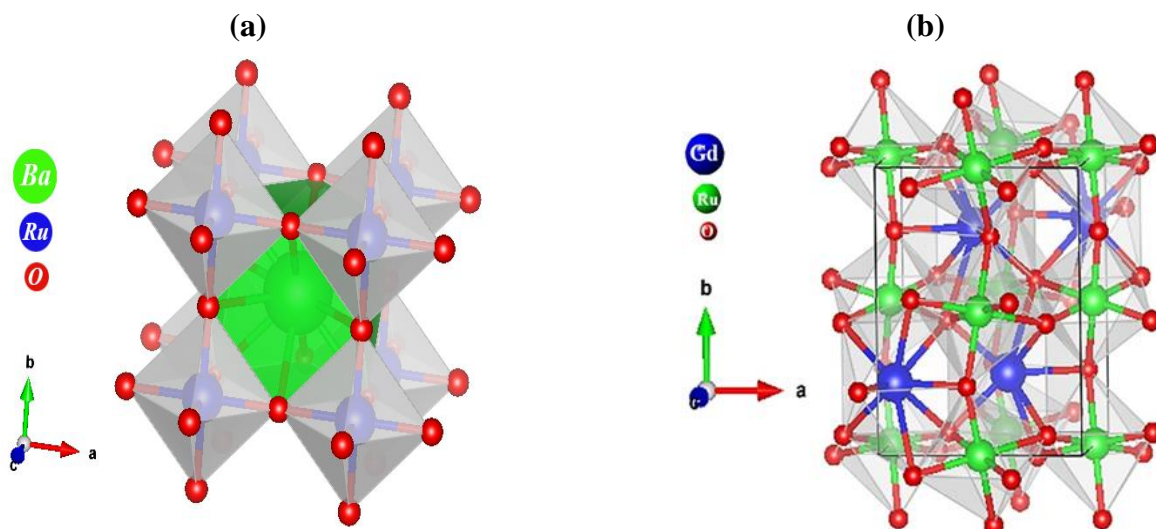


Fig.III.1.5. Structures cristallines : (a) cubique pour BaRuO<sub>3</sub> et (b) orthorhombique pour GdRuO<sub>3</sub>.

#### III.1.4.1.a. La phase cubique

Le système cubique BaRuO<sub>3</sub> étudié ici possède le groupe spatial Pm-3m [6] dans la structure pérovskite dite idéale. La constante du réseau expérimental est :  $a = 4.0059 \text{ \AA}$  [6].

Les positions atomiques sont données tels que l'atome du baryum Ba occupe le centre des cubes en (0.5, 0.5, 0.5), l'atome du ruthénium Ru occupe les sommets des cubes en (0, 0, 0), enfin l'atome d'oxygène O occupe le milieu des arêtes des cubes (0.5, 0, 0) en coordonnées Wyckoff.

#### III.1.4.1.b. La phase orthorhombique

Le système orthorhombique GdRuO<sub>3</sub> étudié ici possède le groupe spatial Pnma [23] à température ambiante. Les constantes du réseau expérimental sont telles que :  $a = 5,88639 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,6005 \text{ \AA}$  et  $c = 5,2388 \text{ \AA}$  [24].

Les positions atomiques sont données tels que l'atome du Gadolinium Gd occupe le site (0.08, 0.25, 0.98), l'atome du ruthénium Ru occupe le site (0, 0, 0.5) enfin les atomes d'oxygène O<sub>1</sub> et O<sub>2</sub> occupent respectivement les sites (0.3, 0.04, 0.68) et (0.45, 0.25, 0.09) en coordonnées Wyckoff.

#### III.1.4.2. Propriétés structurales à l'équilibre des composés BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub>

La compréhension profonde de la structure électronique des pérovskites-oxydes BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub> exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique qui est le siège du déplacement des porteurs de charge ; en d'autres termes, connaître la manière avec laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment-là, la connaissance

des propriétés structurales des matériaux est d'une importance capitale pour les calculs afin de prédire et comprendre ces systèmes de point de vue microscopique.

Un calcul self-consistent de l'énergie totale est effectué pour plusieurs valeurs des paramètres du réseau, pris au voisinage de la valeur expérimentale, en utilisant le code WIEN2k [1]. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de *Murnaghan* [25] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (1.2)$$

Avec :

- $E_0$  et  $V_0$  étant l'énergie et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.
- $B$  et  $B'$  sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

Les constantes du réseau  $a$ ,  $b$  et  $c$  correspondant à l'état fondamental sont déduites à partir du minimum de la courbe  $E_{totale}$ .

Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}. \quad (1.3)$$

#### III.1.4.2.a. Propriétés structurales à l'équilibre pour le composé BaRuO<sub>3</sub>

Le tableau III.1.2 rassemble les paramètres d'équilibre tels que la constante du réseau  $a$ , le volume  $V$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivé  $B'$  ; calculés en utilisant l'approche GGA pour la structure pérovskite cubique idéale de l'oxyde pérovskite BaRuO<sub>3</sub>, et qui sont comparés à d'autres valeurs théoriques obtenues par d'autres travaux de recherche.

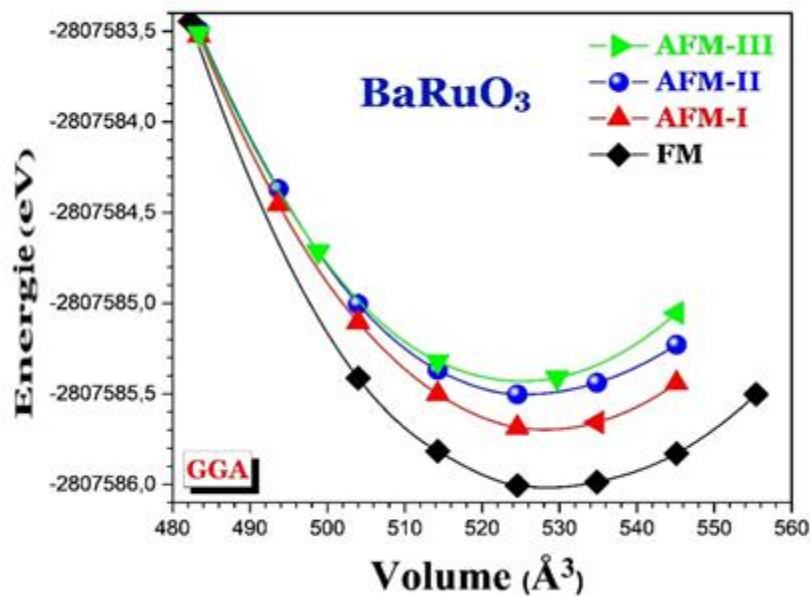
Ce tableau montre bien que nos résultats sont en bon accord avec d'autres travaux obtenus à l'aide des différentes approches.

En plus, nous avons calculé les énergies totales dans quatre configurations d'ordres magnétiques : les trois antiferromagnétiques (AFM) et ferromagnétiques (Fig.III.1.3 (a-d)). Ils sont désignés par : AFM-I, AFM-II, AFM-III et FM respectivement.

La structure ferromagnétique (FM) a été prise comme référence pour son énergie totale la plus basse (Fig.III.1.6).

**Tableau III.1.2.** Paramètres de réseau optimisés à l'aide de l'approche GGA pour le composé BaRuO<sub>3</sub> en comparaison avec d'autres travaux.

	ConFig.	a (Å)	B(Gpa)	B'	Vol (Å <sup>3</sup> )
GGA	AFM-I	4.0418	157.7966	3.9150	528.2391
GGA	AFM-II	4.0380	151.9734	5.0504	526.7506
GGA	AFM-III	4.0331	164.6381	3.8621	524.8354
GGA	FM	4.0448	146.3239	5.4973	529.4162
Résultats théoriques	FM	4.0059 [6]	-	-	-
	FM	4.0060 [26]	-	-	-
	FM	3.9770 [27]	-	-	-



**Fig.III.1.6.** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la pérovskite BaRuO<sub>3</sub>.

### III.1.4.2.b. Propriétés structurales d'équilibre pour le composé GdRuO<sub>3</sub>

Le **tableau III.1.3** rassemble les paramètres d'équilibre telles que les constantes de réseau  $a$ ,  $b$  et  $c$ , les rapports  $(b/a)$  et  $(c/a)$ , le volume  $V$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivé  $B'$  ainsi que les positions ioniques en utilisant l'approche GGA. Les résultats expérimentaux [11] sont également présentés à titre de comparaison.

Le volume optimisé  $V$  obtenu par GGA est environ 2,0% plus grand que le volume expérimental [24]. On peut certainement constater que les constantes du réseau et le calcul du volume avec GGA ne sont pas loin des données expérimentales [24].

Les positions atomiques optimisées par l'approche GGA sont résumées dans le **tableau III.1.4** Après optimisation de la structure interne, les atomes Gd, Ru, O<sub>1</sub> et O<sub>2</sub> occupent respectivement les nouveaux sites (0.08089192, 0.25, 0.96864528) ; (0, 0, 0.5) ; (0.30679656, 0.05552349, 0.67791686) et (0.45442967, 0.25, 0.12203532) dans

les coordonnées de *Wyckoff*. Cela est en conformité avec la structure orthorhombique expérimentale [11].

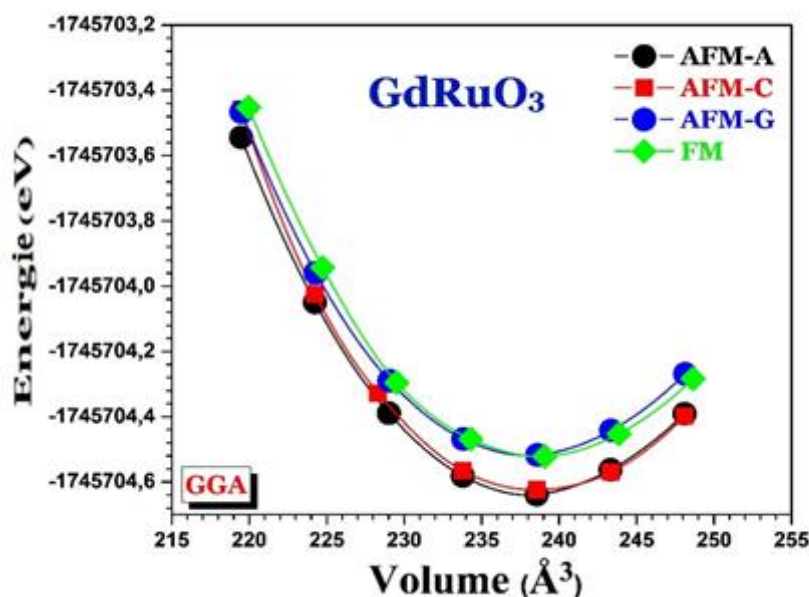
En plus, nous avons calculé les énergies totales des quatre configurations d'ordres magnétiques : les trois antiferromagnétiques (AFM) et ferromagnétiques (**Fig.III.1.4 (a-d)**) en utilisant l'approximation GGA. Ils sont désignés par : A-AFM, C-AFM, G-AFM et FM respectivement. La structure A-AFM a été prise comme référence pour son énergie totale la plus basse. Bien sûr, les trois autres énergies sont plus élevées et ceci est visible sur **Fig.III.1.7**.

**Tableau III.1.3.** Paramètres de réseau optimisés avec GGA pour le composé  $GdRuO_3$  en comparaison avec les valeurs expérimentales

	ConFig.	b/a	c/a	a (Å)	b (Å)	c (Å)	B(Gpa)	B'	Vol (Å <sup>3</sup> )
<b>GGA</b>	AFM-A	1.2702	0.8755	5.9834	7.6001	5.2385	203.1389	4.5409	238.2178
<b>GGA</b>	AFM-C	1.2702	0.8901	5.9534	7.5620	5.2991	206.1086	3.9686	238.5634
<b>GGA</b>	AFM-G	1.2702	0.8577	6.0276	7.6563	5.1699	200.3461	4.5324	238.5863
<b>GGA</b>	FM	1.2443	0.8755	6.0319	7.5055	5.2809	198.2539	4.9483	239.0791
<b>Exp.</b> [24]	Haute. Temp.	-	-	5.8639	7.6005	5.2388	-	-	233.5

**Tableau III.1.4.** Les positions atomiques (x, y, z) optimisées avec GGA comparés aux valeurs expérimentales pour le composé  $GdRuO_3$

Atom	Site	x	x exp. [11]	y	y exp. [11]	z	z exp. [11]
<b>Gd</b>	4c	0.08089192	0.08	0.25	0.25	0.96864528	0.98
<b>Ru</b>	4b	0.00000000	0.00	0.00	0.00	0.50000000	0.50
<b>O<sub>1</sub></b>	8d	0.30679656	0.30	0.05552349	0.04	0.67791686	0.68
<b>O<sub>2</sub></b>	4c	0.45442967	0.45	0.25	0.25	0.12203532	0.09



**Fig.III.1.7.** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la pérovskite  $GdRuO_3$ .

### III.1.5. Les propriétés magnétiques des composés BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub>

Les propriétés magnétiques nous renseignent spécialement sur le taux du magnétisme dans un matériau par rapport à un autre à travers le calcul du moment magnétique qui est un indicateur très important sur le magnétisme.

Les **tableaux III.1.5** et **III.1.6** montrent l'effet du spin sur le moment magnétique respectivement des composés pérovskites BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub>. Ces tableaux affichent les valeurs des moments magnétiques de spin calculés pour les atomes Ba ( $\mu$ -Ba), Gd ( $\mu$ -Gd), Ru ( $\mu$ -Ru), O ( $\mu$ -O), pour la région interstitielle ( $\mu$ -*interst*) et pour la cellule ( $\mu$ -*Cell*) respectivement par rapport au potentiel d'échange et de corrélation.

Nous avons examiné en détails les propriétés magnétiques du composé BaRuO<sub>3</sub> en utilisant les approximations **GGA** et **GGA+U**. Les résultats théoriques [26] sont présentés pour comparaison. On peut dès lors noter que la valeur du moment magnétique total obtenu à l'aide de l'approximation **GGA+U** ( $2.00171 \mu_B$ ) est plus grande par rapport à celle obtenue par l'approche **GGA** ( $1.93761 \mu_B$ ), cela est dû à la valeur  $U = 6$  eV attribuée à l'atome de Ru. Ce dernier (l'atome de Ru) voit aussi la valeur de son moment magnétique augmenter avec **GGA+U**. Enfin, il faut signaler que la valeur du moment magnétique de l'atome Ba reste insignifiante. On notera que ces résultats sont en accord avec d'autres travaux [26].

Pour le composé GdRuO<sub>3</sub> nous avons utilisé les quatre approximations suivantes : **GGA**, **GGA+U**, **mBJ+U** et **mBJ+U+SOC** pour calculer les moments magnétiques. Le moment magnétique total avec l'inclusion de la contribution de la région interstitielle possède une valeur nulle avec toutes les approximations sauf avec la **GGA** ( $0.11395 \mu_B$ ). Cette valeur est logique du moment qu'on est dans une configuration antiferromagnétique (AFM-A). Comme nous le savons, le couplage spin-orbite (SOC) est très important pour les matériaux électroniques contenant des atomes lourds comme le Gd. Pour cela nous avons optimisé l'énergie totale du composé GdRuO<sub>3</sub> en tenant en compte du couplage spin-orbite (SOC) et nous avons obtenu la valeur minimale (3.25 eV) suivant la direction [001], cela signifie que le long de cet axe, l'orientation magnétique de GdRuO<sub>3</sub> est la plus stable.

Le **tableau III.1.6** nous affiche clairement que la valeur du moment magnétique de l'atome Gd obtenue avec l'approximation **GGA** est de  $6.87068 \mu_B$ . En incorporant la correction *Hubbard* ( $U = 6$  eV) avec **GGA**, on obtient la valeur la plus importante du moment magnétique de l'atome Gd ( $6.97662 \mu_B$ ). Cette valeur dépasse clairement celles obtenues avec **mBJ+U+SOC** et **mBJ+U**. On peut constater aussi que la valeur du moment magnétique de l'atome Ru ( $U = 6$  eV) croît linéairement avec respectivement les quatre approximations.

**Tableau III.1.5.** Résultats des moments magnétiques (en magnéton de Bohr,  $\mu_B$ ) pour le composé BaRuO<sub>3</sub> en utilisant les approximations GGA et GGA+*U*

Moments magnétiques	GGA ( $\mu_B$ )	GGA ( $\mu_B$ ) [26]	GGA+ <i>U</i> ( $\mu_B$ )
$\mu$ Ba	0.00825	0.00795	0.00740
$\mu$ Ru	1.03572	1.22894	1.15584
$\mu$ O	0.15359	0.16356	0.15991
$\mu$ interstitiel	0.43287	0.50681	0.35874
$\mu$ Cell	1.93761	2.23438	2.00171

**Tableau III.1.6.** Résultats des moments magnétiques (en magnéton de Bohr,  $\mu_B$ ) pour le composé GdRuO<sub>3</sub> en utilisant les approximations GGA, GGA+*U*, mBJ+*U* et mBJ+*U*+SOC

Moments magnétiques	GGA ( $\mu_B$ )	GGA+ <i>U</i> ( $\mu_B$ )	mBJ+ <i>U</i> ( $\mu_B$ )	mBJ+ <i>U</i> +SOC ( $\mu_B$ )
$\mu$ Gd	6.87068	6.97662	6.85036	6.92146
$\mu$ Ru	0.47949	0.67070	0.70521	0.76071
$\mu$ O	0.00037	0.00248	0.00312	0.00103
$\mu$ interstitiel	0.02172	0.00007	0.00032	0.00025
$\mu$ Cell	0.11395	0.00000	0.00000	0.00000

### III.1.6. Les propriétés électroniques des composés BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub>

Les propriétés électroniques d'un matériau nous renseignent parfaitement sur le comportement des matériaux (métallique, semi-conducteur ou isolant), sur leurs états électroniques (*s*, *p*, *d* ou *f*) et enfin sur la nature des liaisons chimiques entre les atomes de ces matériaux. Ces propriétés comprennent les structures de bandes d'énergie, les densités d'états électroniques ainsi que les densités de charge électronique et de spin.

Ces propriétés peuvent nous ouvrir de nouvelles issues pour des applications technologiques très avancées qui peuvent être très utiles pour l'industrie.

#### III.1.6.1. La structure de bande

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. D'une façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Pour mieux visualiser l'effet du spin sur les structures électroniques des composés BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub>, nous avons calculé leurs structures de bandes d'énergie dépendant du spin dans les intervalles (-7 eV à 8 eV) et (-7 eV à 6 eV) en utilisant respectivement les approches GGA et GGA+*U* (*U* = 6 eV) pour le premier composé et les approximations GGA+*U* et mBJ+*U* pour le second. Les diagrammes des structures de bandes de BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub> le long de certaines lignes de haute symétrie de la zone cubique et orthorhombique

de *Brillouin* sont représentés respectivement par **Fig.III.1.8 (a-d)** et **Fig.III.1.9 (a-c)** où le zéro énergétique du diagramme de structure de bande a été pris au niveau de *Fermi*.

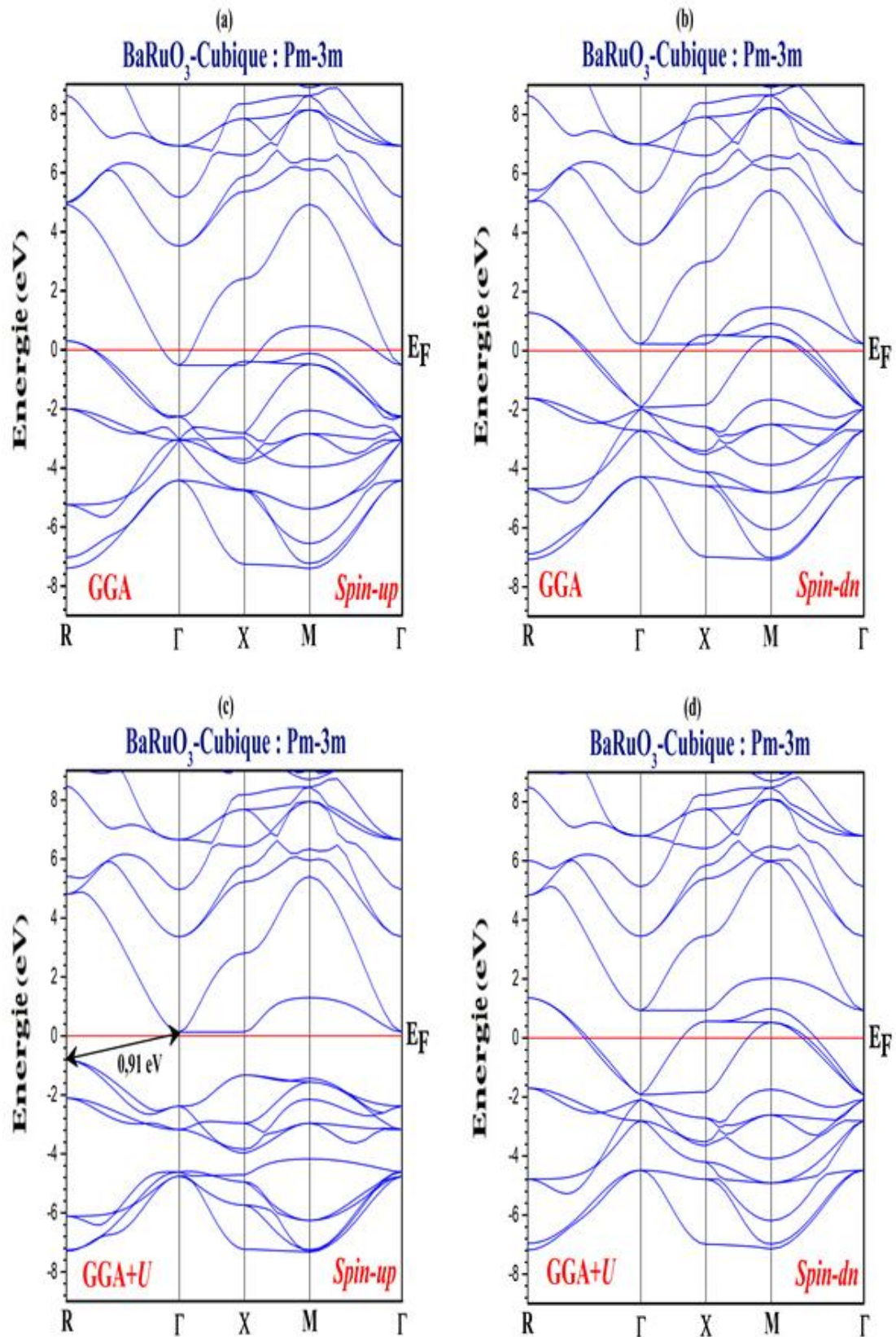
L'approche GGA montre via **Fig.III.1.8.a** (*spin-up*) et **Fig.III.1.8.b** (*spin-dn*) que l'oxyde BaRuO<sub>3</sub> étudié ici est métallique, ce résultat est en bon accord avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux [6, 10, 26]. D'autre part, l'approximation GGA+*U* révèle à travers **Fig.III.1.8.d** (*spin-dn*) le caractère métallique de notre composé au moment où **Fig.III.A.8.c** (*spin-up*) fournit un semi-conducteur de gap indirect de 0.91 eV dans la direction (R- $\Gamma$ ) de la zone de *Brillouin* pour le composé cubique BaRuO<sub>3</sub> où le maximum de la bande de valence est situé au point R et le minimum de la bande de conduction est situé dans la direction ( $\Gamma$ -X). Il est tout à fait clair que l'approximation GGA+*U* a fourni au composé BaRuO<sub>3</sub> un comportement demi-métallique (*half-metallic*) pendant que la méthode GGA s'est avérée insuffisante pour reproduire ce résultat. Il est à signaler que le résultat obtenu est original car il marque sa naissance pour la première fois dans ce travail.

En ce qui concerne la pérovskite GdRuO<sub>3</sub>, la méthode GGA n'était pas suffisante pour reproduire le comportement semi-conducteur de ce composé (**Fig.III.1.9.a**) par contre les approches GGA+*U* (**Fig.III.1.9.b**) et mBJ+*U* (**Fig.III.1.9.c**) l'ont fait puisqu'il est clairement montré sur ces 2 dernières figures que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence indiquent un gap direct de valeurs respectives 1.4369 eV et 2.9039 eV au point Y de la zone de *Brillouin* de notre composé GdRuO<sub>3</sub>. Ces résultats montrent le rôle primordial joué par le potentiel mBJ dans l'amélioration du gap. Ils ont aussi confirmé la semiconductivité de notre matériau [11].

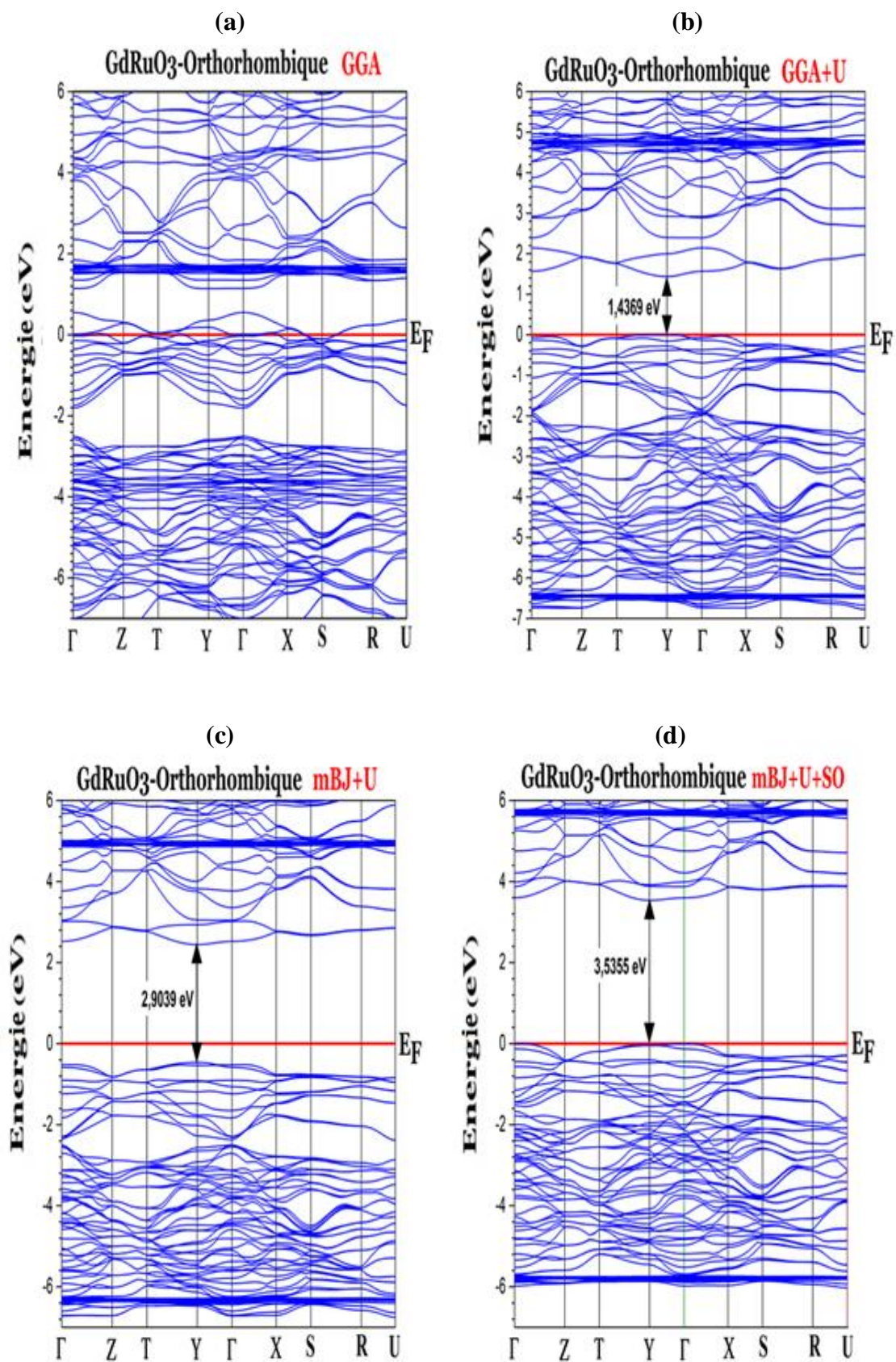
Comme la pérovskite GdRuO<sub>3</sub> contient un atome lourd (Gd), nous devons alors tenir compte du couplage spin-orbite (SOC). Pour cela, nous avons optimisé l'énergie totale du composé GdRuO<sub>3</sub> et obtenu sa valeur minimale (3.25 eV) suivant la direction [001], cela signifie que le long de cet axe, l'orientation magnétique de GdRuO<sub>3</sub> est la plus stable.

Nous avons donc obtenu à l'aide de l'approche mBJ+*U*+SOC, un large gap d'une valeur de 3.5355 eV (cette valeur est d'environ 0.6316 eV plus grands par rapport à celle obtenue par mBJ+*U* parce que les bandes Ru-3*d* et Gd-4*f* se sont rétrécies).

La **figure III.1.9.d** illustre bien les bandes d'énergie de GdRuO<sub>3</sub> calculées à l'aide de mBJ+*U*+SOC et montre que les bandes de conduction s'hybrident dans les deux canaux de spin (*spin up* et *spin down*) l'un avec l'autre.



**Fig.III.1.8.** Les structures de bande d'énergie de BaRuO<sub>3</sub> calculées avec : (a) GGA (*spin-up*), (b) GGA (*spin-dn*), (c) GGA+U (*spin-up*) et (d) GGA+U (*spin-dn*).



**Fig.III.19.** Les structures de bande d'énergie de GdRuO<sub>3</sub> calculées avec : (a) GGA, (b) GGA+U, (c) mBJ+U et (d) mBJ+U+SOC.

### III.1.6.2. La densité des états électroniques

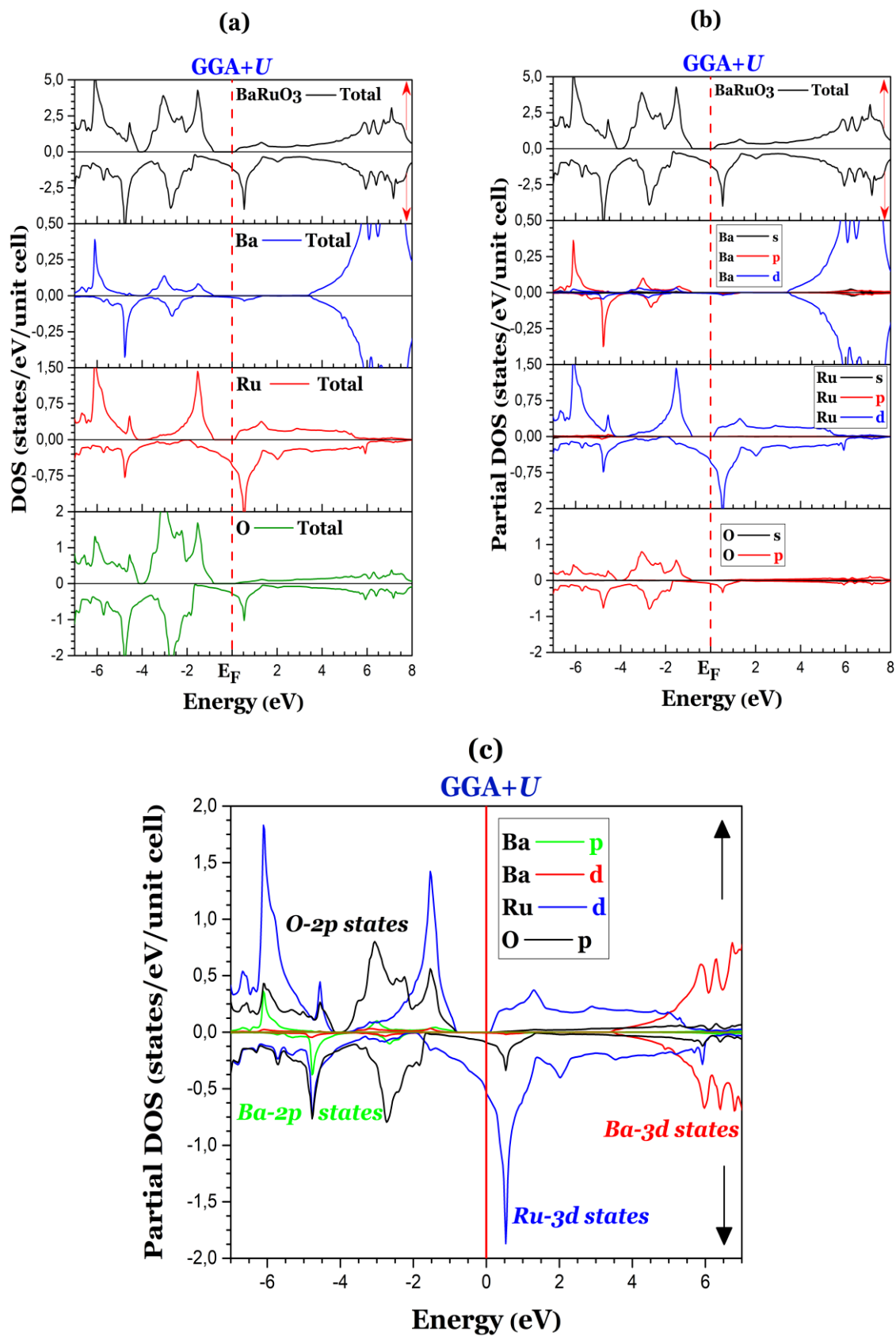
La **figure III.1.10 (a et b)** présente les densités d'états totale et partielle (DOS) de la pérovskite BaRuO<sub>3</sub> calculées avec **GGA+U**. Nous avons pu constater que les larges bandes de valence provenaient des états O-2*p*, de Ru-3*d* et une mixture de Ba-2*p*3*d*, par contre les bandes de conduction émanaient surtout des états Ru-3*d* et Ba-3*d*.

Notre analyse montre que les contributions sont dues essentiellement aux états 3*d*-Ru. Dans l'intervalle (-7eV à -1 eV), la contribution des états 2*p*-O (**Fig.III.1.10.c**) est plus efficace que celle des 2*p*-Ba et 3*d*-Ba dans la bande de valence, mais reste insignifiante dans la bande de conduction devant 3*d*-Ba situé dans l'intervalle (3.44 eV à 7eV). L'analyse des *spin-up* et *spin-dn* ne montre aucune différence par rapport à leur contribution mis à part la contribution exceptionnelle des états Ru-3*d* du *spin-up* dans la bande de valence. Le contraire est vrai dans la bande de conduction. Enfin, l'existence d'un gap indirect dans l'état de « *spin up* » autour du niveau de *Fermi* est confirmée.

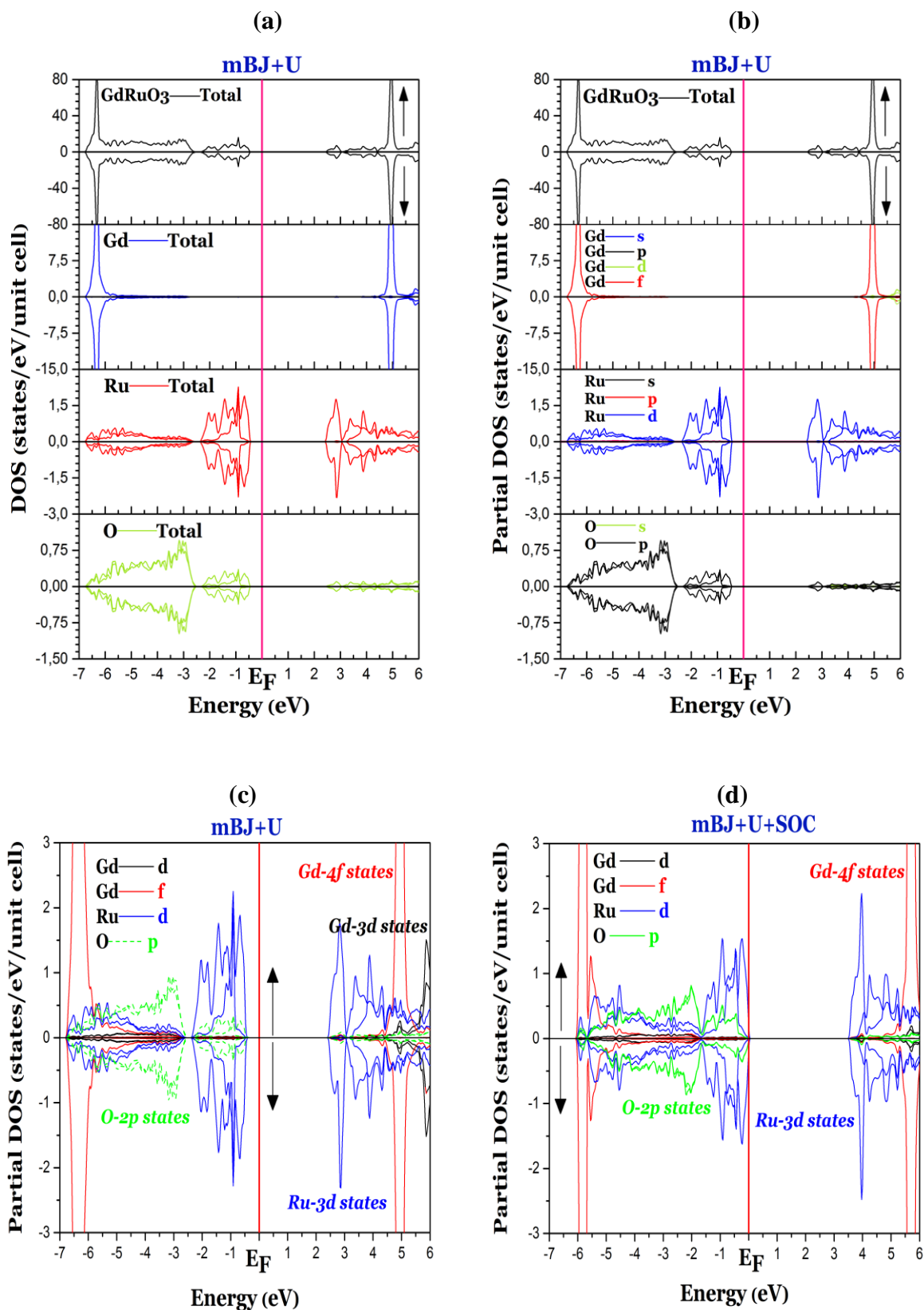
Pour ce qui est de l'ortho-pérovskite GdRuO<sub>3</sub>, **Fig.III.1.11 (a et b)** montre les densités d'états totale et partielle (DOS) calculées avec **mBJ+U**. Il est à constater que les larges bandes de valence entre -6,8 eV et -0,44 eV proviennent de la contribution des états O-2*p*, Ru-3*d* et une mixture Gd-3*d*4*f*, par contre celles des bandes de conduction émanent surtout des états Ru-3*d* et Gd-4*f*.

Selon notre analyse, les contributions de Gd et de Ru sont essentiellement dues aux états *f*-Gd et *d*-Ru respectivement, alors que la contribution des états 2*p*-O n'est pas très importante. Les états 4*f*-Gd sont localisés dans les intervalles énergétiques (-6,8 eV à -2,76 eV) dans la bande de valence et (3,33 eV à 6 eV) dans la bande de conduction, tandis que les états 3*d*-Ru couvrent les espaces (-6,8 eV à -0,44 eV) de la bande de valence et (2,4 eV à 6 eV) de la bande de conduction. Enfin les états 2*p*-O sont localisés dans les fourches (-6,8 eV à -0,44 eV) de la bande de valence et (2,4 eV à 6 eV) de la bande de conduction.

Ce qui a changé dans la densité d'états du composé GdRuO<sub>3</sub> quand on tenait en compte du couplage spin-orbite (SOC) en utilisant l'approximation **mBJ+U+SOC**, est visible sur **Fig.III.1.11 (c et d)** : il y a eu une simple translation de tous les états électroniques de GdRuO<sub>3</sub>. En d'autres termes, c'est un déplacement des bandes de valence vers le niveau de *Fermi* (surtout les états *f*), avec un éclatement des bandes d'énergie au moment où dans la bande de conduction, il y a eu un élargissement du gap d'énergie. Le couplage spin-orbite (SOC) lie le spin des électrons à sa rotation, ce qui a pour conséquence la levée la dégénérescence des orbitales 4*f*.



**Fig.III.1.10.** Les densités des états électroniques du composé BaRuO<sub>3</sub> (a) totale, (b) partielle, (c) états : Ba-*p*, Ba-*d*, Ru-*d* et O-*p* calculées avec GGA+*U*.



**Fig.III.1.11.** Les densités des états électroniques du composé GdRuO<sub>3</sub> (a) totale, (b) partielle, (c) états : Gd-*d*, Gd-*f*, Ru-*d* et O-*p*, calculées avec les approches mBJ+*U* et mBJ+*U*+SOC.

### III.1.6.3. Les distributions des densités de charge et de spin

Nous avons calculé la distribution de la densité de charge des composés ferromagnétique BaRuO<sub>3</sub> et antiferromagnétique de type-A GdRuO<sub>3</sub> dans le plan (110) à l'état fondamental (**Fig.III.1.12.a**) et (**Fig.III.1.13.a**) en utilisant respectivement les approximations **GGA+U** ( $U = 6$  eV) et **mBJ+U+SOC** ( $U = 6$  eV), afin de visualiser la nature des liaisons chimiques reliant les atomes et d'expliquer le transfert de charges entre eux.

Les valeurs de l'électronégativité des atomes du baryum Ba, du gadolinium Gd et du ruthénium Ru sont respectivement 0.89, 1.2 et 2.2. Il est donc clair que les atomes de Ba et Gd sont moins électronégatifs que l'atome Ru. Pour cette raison, il y a un transfert de charge vers l'atome de Ru.

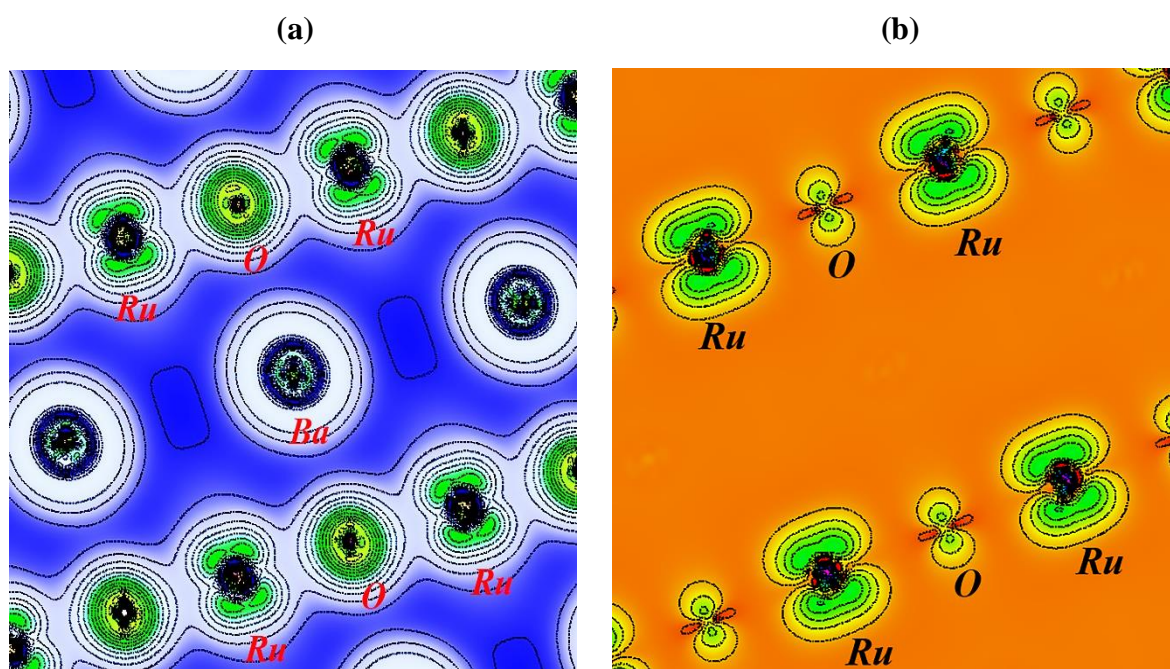
Nous avons noté qu'il y a une expansion de la distribution de charge électronique dans les sites d'atomes d'oxygène et une réduction des sites des atomes de Ba et de Gd. Ce réarrangement de charge reflète la nature de l'électronégativité de l'oxygène et l'ionicité de la liaison.

**Fig.III.1.12.a** et **Fig.III.1.13.a** montrent que la liaison Ba-O est de nature ionique car il n'y a pas d'électrons en commun entre ces atomes. Les liaisons Ru-O et Gd-O ont un caractère covalent car elles ont des distributions d'électrons qui se chevauchent entre eux. Le long de la direction des liaisons Ru-O et Gd-O, l'accumulation de charge de liaison est très forte en raison de la domination du caractère covalent de la liaison.

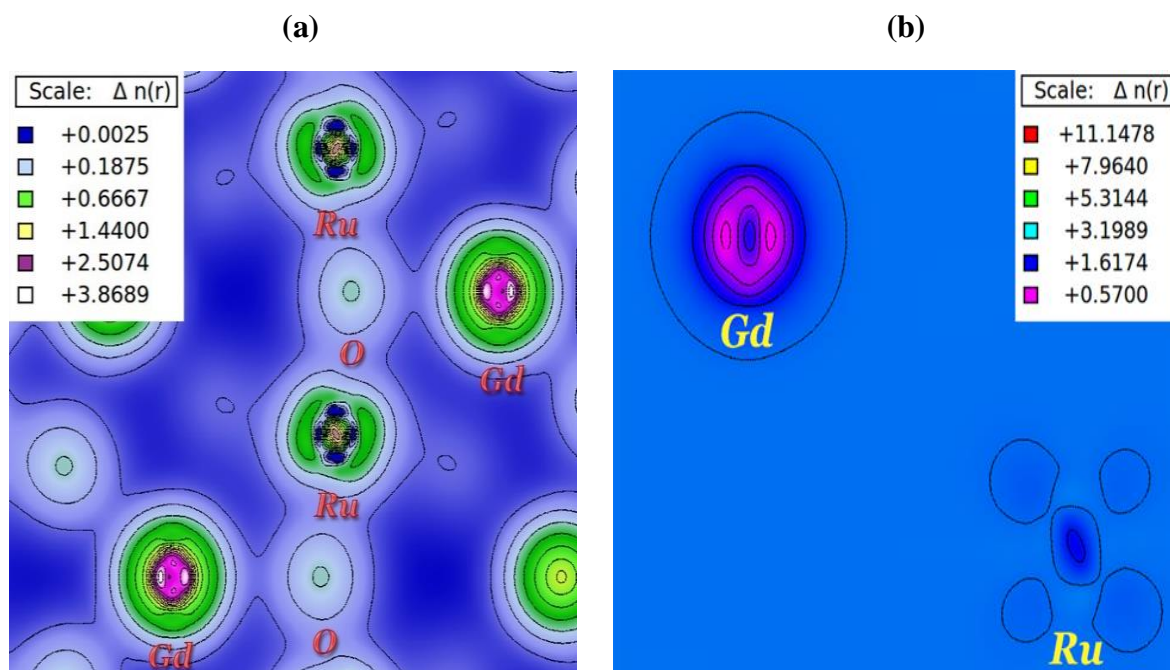
**Fig.III.1.12.b** et **Fig.III.1.13.b** montrent la distribution des densités de spin dans le plan (110) des composés BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub>.

Dans le cas de l'oxyde BaRuO<sub>3</sub>, le cation-Ru est considéré comme le principal contributeur du magnétisme, car la majorité des moments magnétiques sont liés à ses états  $3d$ . Une petite contribution de l'oxygène (anion) est visible dû aux orbitales  $2p$ .

Dans le cas de l'ortho-pérovskite GdRuO<sub>3</sub>, le cation-Gd est considéré comme le principal contributeur, car la majorité des moments magnétiques sont dus aux orbitales  $4f$  au moment où une légère contribution de Ru est visible dû aux orbitales  $3d$ .



**Fig.III.1.12.** Distributions de la densité : (a) de charge et (b) de spin, du composé BaRuO<sub>3</sub> calculées à l'aide de l'approximation GGA+*U* sur le plan (110).



**Fig.III.1.13.** (a) Distribution de la densité de charge et (b) distribution de la densité de spin, du composé GdRuO<sub>3</sub> : calculées à l'aide de l'approximation GGA+*U* sur le plan (110).

### III.1.7. Les propriétés optiques des composés BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub>

La structure de bande d'énergie d'un matériau peut être déterminée par spectroscopie optique [27, 28]. Les courbes calculées à l'aide des approches GGA+*U* et mBJ+*U*+SOC respectivement pour les composés BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub>, le long de l'axe des « x » et des trois axes principaux, des parties réelle  $\epsilon_1$  et imaginaire  $\epsilon_2$  de la fonction diélectrique complexe, du coefficient d'absorption  $\alpha$ , de la réflectivité  $R$ , de l'indice de réfraction  $n$ , du coefficient d'extinction  $k$ , de la conductivité optique  $\sigma$  et de la fonction de perte d'énergie  $L$  sont illustrées sur **Fig.III.1.14** et **Fig.III.1.15**.

La fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$  est considérée comme la plus importante grandeur optique mesurable car toutes les autres constantes optiques y dérivent. Elle est donnée par la relation  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  où  $\epsilon_1(\omega)$  est la partie réelle et  $\epsilon_2(\omega)$  est la partie imaginaire [29] :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \left\{ \int_{BZ} d^3k |M_{cv}(k)|^2 \delta[E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega] \right\} \quad (1.4)$$

- $M_{cv}(k)$  est l'élément dipolaire de l'impulsion où l'intégrale est effectuée sur la première zone de Brillouin. Ils sont également les éléments de la matrice pour les transitions directes entre les états de la bande de valence ( $uvk(r)$ ) et la bande de conduction ( $uck(r)$ ).
- Le champ électrique est défini par le vecteur potentiel  $\delta$ .
- $(E_{ck} - E_{vk})$  est l'énergie de transition correspondante.

La relation de dispersion de *Kramers-Kronig* [28] permet à la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence de se déduire de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.5)$$

(P étant la valeur principale de l'intégrale)

Nous n'avons pas pris en compte le décalage des ciseaux en raison de l'indisponibilité des résultats expérimentaux et théoriques. Les calculs de spectre électronique de la fonction diélectrique (**Fig.III.1.14**) et (**Fig.III.1.15**) sont effectués pour un rayonnement d'énergie dans l'intervalle 0 à 30 eV au-dessus du niveau de *Fermi*.

Notons que pour le composé BaRuO<sub>3</sub>, nous nous sommes intéressés qu'à son *spin-up* vu son caractère semi-conducteur intéressant. Dans le *spin-dn*, comme notre composé est de caractère métallique, les propriétés optiques sont connues à quelques détails près : généralement, les atomes métalliques présentent une suite continue d'états d'énergie

qui leur permet d'absorber pratiquement toutes les radiations jusqu'aux rayons X et de les réémettre instantanément. Ceci explique la couleur brillante et réfléchissante de presque tous les métaux. On constate que la réflectivité  $R$  est très élevée, souvent supérieure à 0.95.

Le spectre d'émission d'une surface métallique est presque identique au spectre incident. Toutefois, quelques longueurs d'onde particulières sont parfois absorbées et non réémises sous forme de lumière (mais de chaleur par exemple). C'est le cas des métaux « jaunes ou rouges » tels que le cuivre, l'or, le rubidium et leurs alliages. Des rayonnements ultraviolets sont absorbés par les électrons internes (couche  $3d$  ou  $4d$  incomplète) et non réémis, ce qui conduit à un rayonnement réfléchi accentué du côté des couleurs complémentaires au bleu, soit le jaune.

Notons enfin qu'en dessous d'une épaisseur de 0.1 micron, les métaux deviennent transparents, mais colorés, car absorbant le plus souvent certaines fréquences particulières.

La partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  (**Fig.III.1.14.a**) explique largement la polarisabilité électronique de ce matériau. Dans l'intervalle d'étude, il y a la présence d'une région négative localisée entre 18.8 et 20 eV, ce qui signifie qu'une partie de l'onde électromagnétique se propage à la surface du matériau (onde évanescente), ceci explique l'augmentation de la réflectivité dans cette gamme d'énergie. L'autre partie de cette onde électromagnétique se propage à l'intérieur du matériau mais avec une forte atténuation (onde amortie), cela explique la forte absorption dans cette gamme d'énergie.

La constante diélectrique statique  $\epsilon(\theta)$  suivant la direction cristallographique [100], obtenue à partir de la partie réelle, a pour valeur 3.3. À partir de la limite de fréquence zéro, la constante diélectrique commence à accroître pour atteindre la valeur maximale de 4.52 à 4.8 eV suivant la même direction [100].

La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  (**Fig.III.1.14.b**) est capable de nous informer sur le taux d'absorption de BaRuO<sub>3</sub>. Le seuil d'énergie de la fonction diélectrique est à 0.9 eV, c'est exactement la même valeur du gap de structure de bande calculé avec GGA+ $U$ . La valeur 5.5 eV pour la direction [100] représente le maximum des pics d'absorption. On peut également constater que notre composé est totalement transparent dans la gamme du visible [0 à 0.9 eV] et [28.5 à 30 eV] par contre dans la gamme d'énergie [0.9 à 28.5 eV], il y a une présence de forts pics d'absorption.

**Fig.III.1.14.c** montre que BaRuO<sub>3</sub> ne peut pas absorber la lumière en dessous de la valeur du gap de bande d'énergie (0.9 eV) alors qu'au-delà de cette valeur, son

absorption augmente rapidement, ce qui fait dire que notre composé est un matériau hautement absorbant.

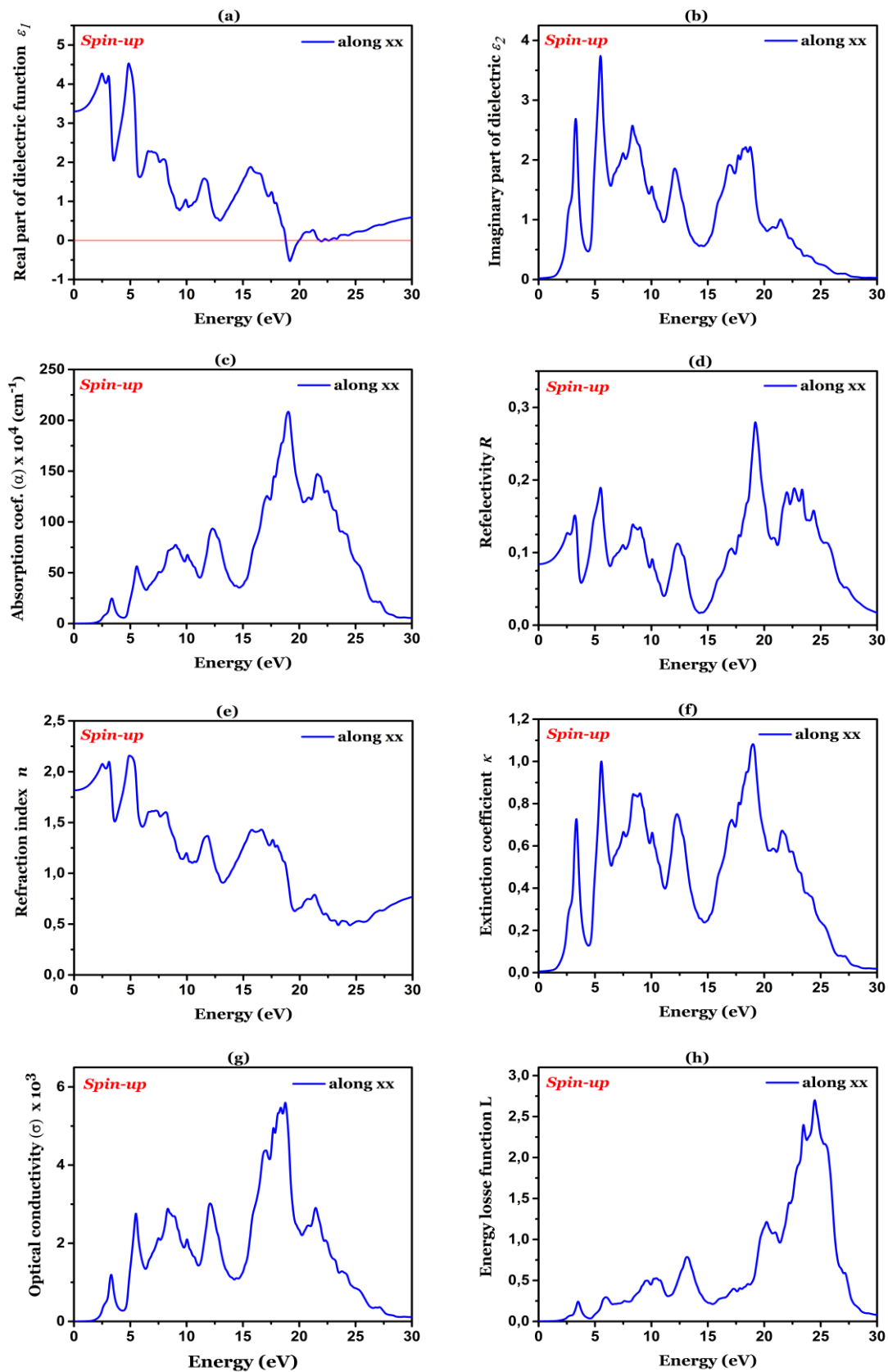
Le coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  est représenté par **Fig.III.1.14.d**. La valeur de la réflectivité pour une fréquence nulle est de 8% pour la direction [100]. La valeur minimale de la réflectivité est localisée à 14.4 eV correspondant à 1.7%, tandis que les valeurs maximales se trouvent à 19.2 eV correspondant à 28% pour la direction [100].

Sur **Fig.III.1.14.e**, on peut lire les valeurs de l'indice de réfraction  $n(\omega)$ . La valeur maximale est de 2.15 correspondants à 4.9 eV le long des axes xx de l'énergie du photon. L'indice de réfraction statique  $n(0)$  atteint la valeur 1.8 pour la direction [100]. A partir de la partie réelle de la fonction diélectrique, on peut aussi obtenir la valeur de l'indice de réfraction statique en utilisant la relation  $n(0) = [\epsilon_1(0)]^{1/2} = (3.3)^{1/2} = 1.8$  : même valeur obtenue à partir de **Fig.III.1.14.e**.

Le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  (**Fig.III.1.14.f**) décrit automatiquement l'atténuation des ondes électromagnétiques dans un matériau. Le nôtre, BaRuO<sub>3</sub> réfléchit le maximum d'absorption à 19 eV pour [100].

La conductivité optique  $\sigma(\omega)$  est représenté par **Fig.III.1.14.g**. Elle commence à partir de 0.9 eV et a une caractéristique similaire que le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  dans **Fig.III.1.14.c**.

**Fig.III.1.14.h** montre la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$ . Elle est associée à la perte d'énergie des électrons rapides traversant le composé de la bande de valence à la bande de conduction, généralement elle est supérieure à l'énergie de plasmon [29]. Le pic remarquable de  $L(\omega)$  est joint à la résonance d'oscillation de plasmon. Il indique les excitations de la densité de charge électronique dans le matériau et il est à 24.4 eV pour la polarisation [100].



**Fig.III.1.14.** Propriétés optiques de BaRuO<sub>3</sub> calculées avec GGA+U le long de l’axe des x : (a) partie réelle  $\epsilon_1$ , (b) partie imaginaire  $\epsilon_2$ , (c) coef. d’absorption  $\alpha$ , (d) Réflectivité  $R$ , (e) indice de réfraction  $n$ , (f) coef. d’extinction  $\kappa$ , (g) conductivité optique  $\sigma$  et (h) fonction de perte d’énergie  $L$ .

En ce qui concerne l'ortho-pérovskite  $\text{GdRuO}_3$ , Il est clair qu'il présente un caractère anisotrope pour les propriétés optiques dans les trois directions cristallographiques [100], [010] et [001].

La partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  (**Fig. III.1.15.a**) explique largement la polarisabilité électronique de ce matériau. Dans l'intervalle d'étude, il y a la présence d'une région négative localisée entre 10 et 16 eV ce qui signifie qu'une partie de l'onde électromagnétique se propage à la surface du matériau (onde évanescente), ceci explique l'augmentation de la réflectivité dans cette gamme d'énergie. L'autre partie de cette onde électromagnétique se propage à l'intérieur du matériau mais avec une forte atténuation (onde amortie) cela explique la forte absorption dans cette gamme d'énergie.

La constante diélectrique statique  $\epsilon(\theta)$  suivant les trois directions cristallographiques, obtenue à partir de la partie réelle, a donné les valeurs : 3.72 pour [100], 3.69 pour [010] et 3.54 pour [001], respectivement. La valeur moyenne de  $\epsilon(\theta)$  est de 3.65. Ces résultats confirment clairement l'anisotropie des propriétés optiques de la pérovskite  $\text{GdRuO}_3$ . Le rapport  $[\epsilon_1^{yy}(0) / \epsilon_1^{zz}(0)]$  est égal à 1,042. Cette valeur représente l'estimation du degré d'anisotropie. À partir de la limite de fréquence zéro, la constante diélectrique statique  $\epsilon(\theta)$  commence à accroître pour atteindre la valeur maximale de 6.09 à 5.05 eV pour la direction [100], 6.06 à 4.61 eV pour la direction [010] et 5.69 à 5.26 eV pour la direction [001].

La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  via **Fig. III.1.15.b** est capable de nous renseigner sur le comportement d'absorption du composé  $\text{GdRuO}_3$ . Le seuil d'énergie de la fonction diélectrique est à 3.5355 eV, c'est exactement la valeur du gap de structure de bande calculé avec  $m\text{BJ}+U+\text{SOC}$ . Cette approximation est très intéressante car elle fournit des gaps de bande d'énergie correctes pour les semi-conducteurs magnétiques. La partie imaginaire confirme également que  $\text{GdRuO}_3$  est anisotrope. Les valeurs 7.5, 9.3 et 9.5 eV pour les directions [100], [010] et [001], représentent respectivement les pics d'absorption maximum. On peut également constater que notre composé est totalement transparent dans la gamme du visible [0 à 3.5 eV] et [15 à 30 eV] par contre dans la gamme d'énergie [3.5 à 15 eV], on peut constater la présence de forts pics d'absorption.

**Fig.III.1.15.c** montre que  $\text{GdRuO}_3$  ne peut pas absorber la lumière en dessous de la valeur du gap de bande d'énergie (3.53 eV) alors qu'au-delà de cette valeur, son absorption augmente rapidement, cela nous fait dire que notre composé est un matériau hautement absorbant.

Le coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  est représenté par **Fig.III.1.15.d**. Les valeurs de la réflectivité pour une fréquence nulle sont respectivement 10%, 10% et 9% pour

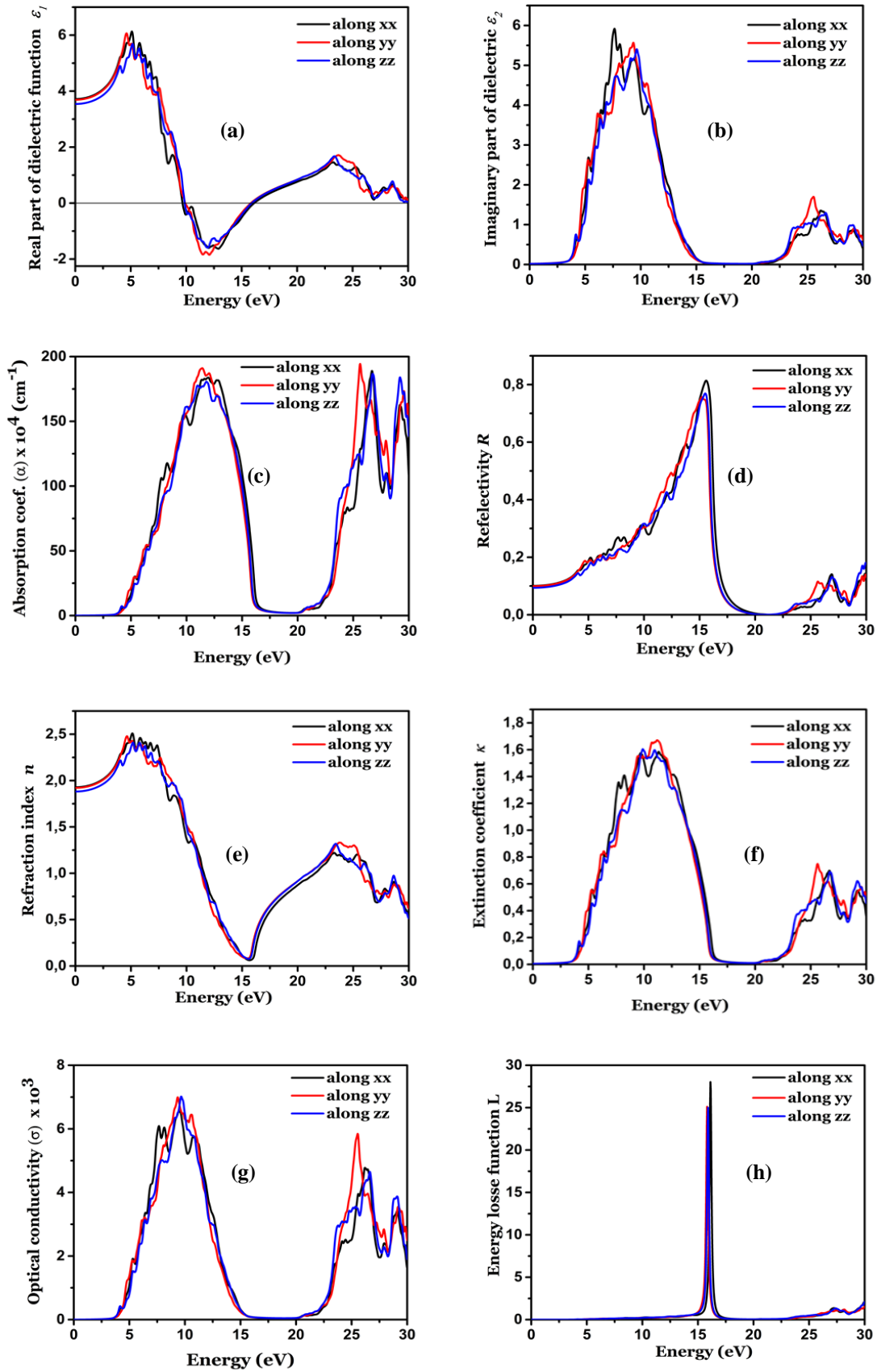
les directions [100], [010] et [001]. La valeur minimale de la réflectivité est localisée à 21,25 eV correspondant à 0% pour les 3 directions tandis que la valeur maximale se trouvent à 15.63 eV correspondant à 81% pour la direction [100], 15.06 eV à 76% pour la direction [010] et 15.57 eV à 77% pour la direction [001].

Sur **Fig.III.1.15.e**, on peut trouver les valeurs de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  qui atteignent la valeur maximale de 2.5 à 5.14 eV le long des axes xx de l'énergie du photon. L'indice de réfraction statique  $n(0)$  atteint les valeurs 1.93, 1.93 et 1.88 respectivement pour les directions [100], [010] et [001]. La valeur moyenne de  $n(0)$  obtenue est de 1.91. A partir de la partie réelle de la fonction diélectrique, on peut aussi obtenir la valeur de l'indice de réfraction statique en utilisant la relation  $n(0) = [\epsilon_1(0)]^{1/2} = (3.65)^{1/2} = 1.91$  : même valeur obtenue à partir de **Fig.III.1.15.e**.

Le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  (**Fig.III.1.15.f**) décrit automatiquement l'atténuation des ondes électromagnétiques dans un matériau. Le nôtre GdRuO<sub>3</sub> réfléchit le maximum d'absorption à 11,31 eV pour [100], 11,22 eV pour [010], et 9,84 eV pour [001] respectivement.

La conductivité optique  $\sigma(\omega)$  est représenté par la **Fig.III.1.15.g**. Elle commence à partir de 3,53 eV et possède une caractéristique similaire que le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  dans **Fig.III.1.15.c**.

**Fig.III.1.15.h** montre la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$ . Elle est associée à la perte d'énergie des électrons rapides traversant le composé de la bande de valence à la bande de conduction, généralement elle est supérieure à l'énergie de plasmon [31]. Le pic remarquable de  $L(\omega)$  est joint à la résonance d'oscillation de plasmon. Il indique les excitations de la densité de charge électronique dans le matériau et il est à 16,12 eV pour les trois directions cristallographiques [100], [010] et [001].



**Fig.III.15.** Propriétés optiques de GdRuO<sub>3</sub> calculées avec mBJ+U+SOC le long des 3 axes : (a) partie réelle  $\epsilon_1$ , (b) partie imaginaire  $\epsilon_2$ , (c) coef. d'absorption  $\alpha$ , (d) Réflectivité  $R$ , (e) indice de réfraction  $n$ , (f) coef. d'extinction  $\kappa$ , (g) conductivité optique  $\sigma$  et (h) fonction de perte d'énergie  $L$ .

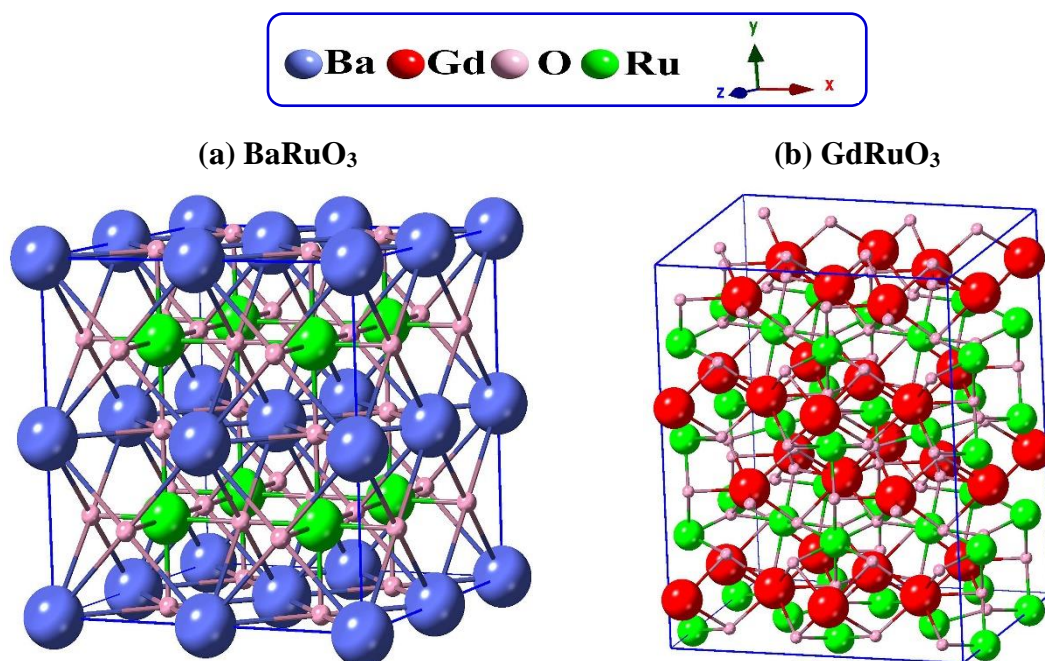
## III.2. Etude de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$

### III.2.1. Introduction

Nous avons étudié les structures électroniques, magnétiques et optiques des composés pérovskites parents  $BaRuO_3$  et  $GdRuO_3$ . Les résultats obtenus ont affirmé que le premier composé de structure cubique et de groupe spatial Pm-3m est un demi-métal (*half-metallic*) ferromagnétique [30] ; le second est une ortho-pérovskite de groupe spatial Pnma à caractère semi-conducteur et de nature antiferromagnétique de type-A [31].

Les alliages sont produits dans le but d'améliorer les propriétés d'un matériau ou même de lui conférer des propriétés inédites. Pour fabriquer notre alliage hétérovalent  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ , nous avons choisi 2 éléments du tableau périodique appartenant à des colonnes différentes, l'un est le baryum Ba : un Alcalino-terreux de rayon 2.53 Å, l'autre est le gadolinium Gd : un lanthanide (terre rare) de rayon 2.33 Å. Il est clair que ces rayons atomiques sont sensiblement équivalents. Rappelons que cet alliage n'avait été l'œuvre d'aucun travail expérimental ni théorique auparavant.

Pour modéliser notre alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ , nous avons utilisé deux supercellules  $2 \times 2 \times 2$  : l'une est cubique (structure mère du composé  $BaRuO_3$ ) (**Fig.III.2.1.a**) et l'autre est orthorhombique (structure mère du composé  $GdRuO_3$ ) (**Fig.III.2.1.b**) disposant chacune de  $8x$  atomes Gd,  $8(1-x)$  atomes Ba,  $8$  atomes de Ru et  $24$  atomes d'oxygène ( $0 \leq x \leq 1$ ).



**Fig.III.2.1.** Structure cristalline de 40 atomes pour :  
 (a) le composé cubique  $BaRuO_3$  et (b) l'ortho-pérovskite  $GdRuO_3$ .

Les 5 concentrations préparées, examinées et retenues pour l'étude de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  sont :

- $x=0$  (0 atome de Gd à la place de 0 atome de Ba),
- $x=0.125$  (1 atome de Gd à la place de 1 atome de Ba),
- $x=0.5$  (4 atomes de Gd à la place de 4 atomes de Ba),
- $x=0.875$  (7 atomes de Gd à la place de 7 atomes de Ba) et enfin
- $x=1$  (8 atomes de Gd à la place de 8 atomes de Ba).

Au fait, ceci n'est qu'une opération de substitution d'un nombre bien défini d'atomes de Ba par des atomes de Gd.

Pour une étude judicieuse de notre alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ , nous avons réparti notre travail sur cinq étapes :

1. La détermination de la stabilité structurale de notre alliage.
2. La détermination de la stabilité magnétique de notre alliage.
3. L'étude des propriétés magnétiques de notre alliage.
4. L'étude des propriétés électroniques de notre alliage.
5. L'étude des propriétés optiques de notre alliage.

### III.2.2. Détail de calcul

Les calculs ont été effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique *ab-initio* **Wien2k** (0°K, 0 Gpa) [1] qui est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total FP-(L)APW+*lo* [12]. Dans ce formalisme, la cellule unitaire est divisée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome à l'intérieur desquelles les fonctions de base sont étendues en harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères *Muffin-tin* avec un *cutoff* (rayon de coupure)  $l_{max}=10$  et (ii) les fonctions de base dans la région interstitielle.

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité avec l'approximation GGA+*U*+SO ( $U=6$  eV) [16] pour optimiser les structures cristallines et étudier les structures optoélectroniques, optiques et le magnétisme de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  en prenant en compte la corrélation électronique et le couplage spin-orbite (SOC). Rappelons que le formalisme d'*Hubbard* [15] via l'approximation GGA+*U*+SO a été utilisé pour traiter la forte répulsion coulombienne entre les électrons localisés Ru-4*d* et Gd-4*f*.

Dans ce travail, nous avons traité les états électroniques des atomes Gd ( $4f^7 5d^1 6s^2$ ), Ba ( $6s^2$ ), Ru ( $4d^7 5s^1$ ) et O ( $2s^2 2p^4$ ) comme étant des configurations des états valence.

Les différents paramètres d'entrée utilisés dans les calculs pour l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  sont regroupés dans le **tableau III.2.1**.

**Tableau III.2.1.** Choix de différents paramètres inclus dans le calcul pour l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$

$R_{mt}$	$R_{mt}^{min} * K_{max}$	$k$ points	$G_{max}$	$I_{max}$
Gd : 2.4 Ba : 2.2 Ru : 1.8 O : 1.6	8	68 (4x3x4)	12	10

### III.2.3. La stabilité structurale de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$

Le **tableau III.2.2** dresse les résultats de l'optimisation des paramètres de réseaux effectués pour les 5 concentrations ( $x=0$ ,  $x=0.125$ ,  $x=0.5$ ,  $x=0.875$ ,  $x=1$ ) dans la loi de Vegard en utilisant les données structurales des composés parents  $BaRuO_3$  et  $GdRuO_3$  avec l'approche GGA+ $U$ +SO ( $U=6$  eV).

**Tableau III.2.2.** Paramètres de réseaux effectués pour les 5 concentration  $0 \leq x \leq 1$  dans la loi de Vegard en utilisant l'approximation GGA+ $U$ +SO ( $U=6$  eV)

Alliage	Concentration "x"		a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å <sup>3</sup> )
$Gd_xBa_{1-x}RuO_3$	Cubique	0.000	8.0897	/	/	529.4162
		0.125	8.0021	/	/	512.4033
		0.500	7.9730	/	/	506.8335
		0.875	7.9437	/	/	501.2663
		1.000	7.9340	/	/	499.4323
	Ortho	0.000	11.9669	15.2003	10.4770	1905.7712
		0.125	11.9384	15.3672	10.5673	1938.6745
		0.500	11.8361	15.8461	10.8234	2029.9939
		0.875	11.7337	16.3251	11.0795	2122.3206
		1.000	11.6996	16.4847	11.1649	2153.3117

**Fig.III.2.2** montre la variation de l'énergie d'équilibre de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  en fonction des concentrations x en phases cubique et orthorhombique.

Elle indique aussi une stabilité structurale de cet alliage entre la structure cubique ferromagnétique (FM) et la structure orthorhombique antiferromagnétique (AFM) de A-type. L'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  subit donc une transition entre une phase cubique et une autre orthorhombique à  $x=0.5$ . Il faut rappeler que l'énergie d'équilibre cubique est prise comme référence.

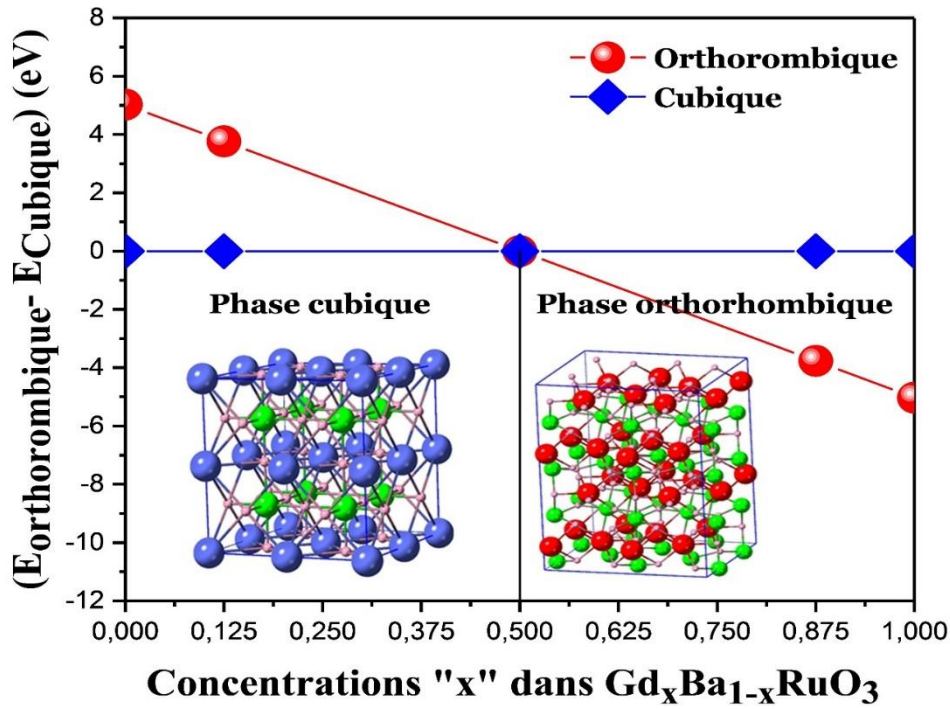


Fig.III.2.2. Diagramme de phases structurales de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ .

Fig.III.2.3 représente la variation des paramètres du réseau en fonction de la concentration «  $x$  » dans l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ . Il est clair que la substitution de Ba par Gd dans les structures cubique et orthorhombique diminue le paramètre de maille «  $a$  » par contre dans la structure orthorhombique, cette substitution fait augmenter les paramètres «  $b$  » et «  $c$  ». L'incorporation de l'atome Gd réduit la structure cubique en phase cubique, ce qui conduit à un parfait octaèdre en phase orthorhombique.

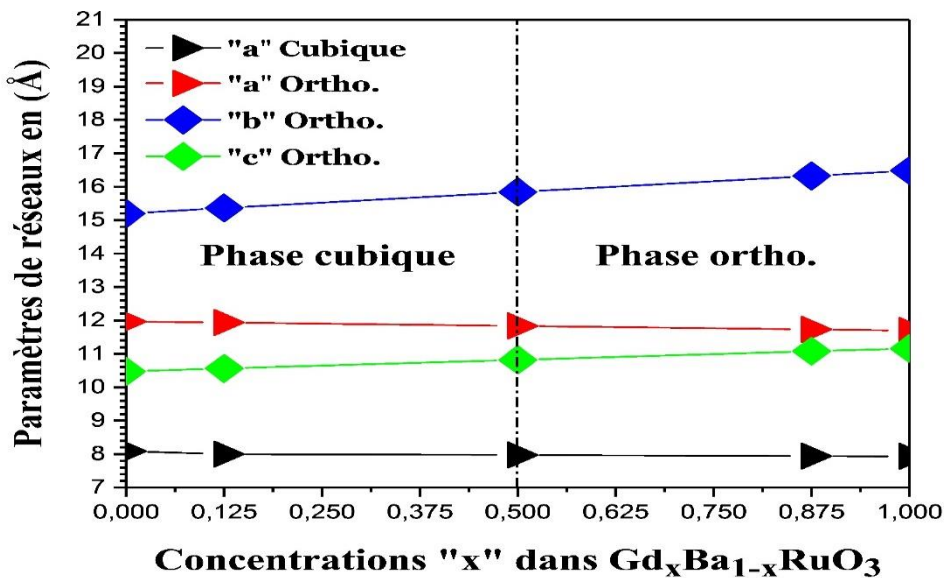


Fig.III.2.3. Variation des paramètres du réseau en fonction de «  $x$  » dans  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ .

### III.2.4. La stabilité magnétique de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$

Le diagramme de phases structurales de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  représenté par **Fig.III.2.2** nous a révélé que cet alliage est stable dans la structure cubique pour les concentrations  $x=0$  ;  $x=0.125$  et  $x=0.5$ , tandis que dans la structure orthorhombique, la stabilité est concernée par les concentrations  $x=0.875$  et  $x=1$ .

Le **tableau III.2.2** nous a livré convenablement les résultats des paramètres de réseaux effectués pour les 5 concentration  $0 \leq x \leq 1$  dans la loi de *Vegard* en utilisant l'approximation  $GGA+U+SO$  ( $U=6$  eV).

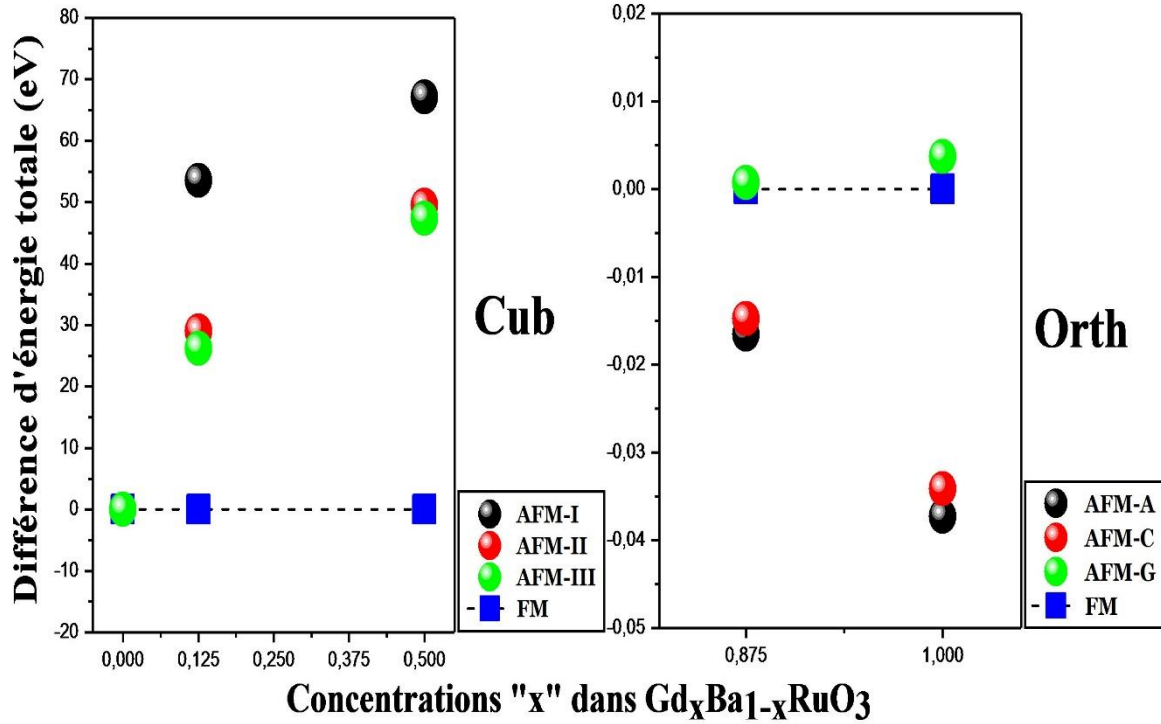
Ces 2 résultats nous ont permis d'étudier la stabilité magnétique pour laquelle nous avons considéré deux états magnétiques : l'état ferromagnétique (FM) qui est pris comme référence énergétique et l'état antiferromagnétique (AFM).

Pour les concentrations :  $x=0$ ,  $x=0.125$  et  $x=0.5$ , nous avons étudié la configuration ferromagnétique (FM) et les 3 configuration s antiferromagnétiques (AFM) de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  correspondant aux plans adjacents des atomes de Ru le long de l'axe c ( $\langle 001 \rangle$ , de **type I**), le long de la diagonale de la base du cubique ( $\langle 110 \rangle$ , **type II**) et le long de la diagonale du cubique ( $\langle 111 \rangle$ , de **type III**).

Pour les concentrations  $x=0.875$  et  $x=1$ , nous avons également étudié quatre configurations : antiferromagnétiques de type A (AF-A), de type C (AF-C), de type G (AF-G) et l'état ferromagnétique (FM).

Rappelons que le type A se compose d'inter-plan AFM et couplage intra-plan FM, le type C se compose d'intra-plan AFM et le couplage inter-plan FM et enfin le type-G se compose de deux couplage AFM inter-plan et intra-plan.

Le résultat obtenu, après avoir optimisé l'énergie totale en fonction des concentrations « x » en utilisant l'approche  $GGA+U+SO$  ( $U=6$  eV), est représenté sur **Fig.III.2.4** qui montre clairement que l'état ferromagnétique (FM) est le plus approprié pour les concentrations dans la phase cubique tandis que la configuration AFM-type A est favorisée pour le reste des concentrations de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  dans la phase orthorhombique.



**Fig.III.2.4.** Stabilité magnétique de phase de l'alliages  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  dans les structures cubique et orthorhombique avec l'approximation GGA+U+SO. La configuration ferromagnétique est prise comme référence.

### III.2.5. L'énergie de formation de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$

Afin d'examiner la stabilité de la structure de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  à la température  $0^\circ K$ , nous avons calculé l'énergie de formation  $\Delta E_f$ .

L'énergie de formation  $\Delta E_f$  donne une idée sur la stabilité de la structure d'un matériau. En outre, les valeurs négatives de cette énergie indiquent une forte liaison entre les atomes d'un matériau donc une plus grande stabilité de sa structure [32].

L'énergie de formation  $\Delta E_f$  de notre alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  (par exemple) est calculée en soustrayant la somme des produits des énergies des atomes pris individuellement avec le nombre d'atomes dans la cellule primitive des éléments constitutifs à l'état pur dans leurs structures cristallines stables ( $x E_{Ba} + y E_{Ru} + z E_O$ ) à partir de l'énergie totale  $E_f$  de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  [33, 34, 35].

$$\Delta E_f = \frac{E_f - (x E_{Ba} + y E_{Ru} + z E_O)}{x + y + z} \quad (2.1)$$

Ici,  $E_f$  est l'énergie totale de notre composé ;  $E_{Ba}$ ,  $E_{Ru}$  et  $E_O$  représentent les énergies totales par atome des éléments purs Ba, Ru et O où x, y, z sont respectivement les nombres

d'atomes de Ba, de Ru et de O dans la cellule primitive. L'énergie totale calculée, l'énergie de formation et les énergies des éléments constitutifs à l'état pur, sont présentées dans le **tableau III.2.3**. Comme les valeurs de l'énergie de formation  $\Delta E_f(\text{Ryd})$  de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  sont trouvées négatives, on peut affirmer que ce composé est stable.

**Tableau III.2.3.** Le nombre total (n) d'atomes de  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$ , son énergie totale  $E_f(\text{Ryd})$ , les énergies totales/atome pur des éléments Ba, Ru, O et Gd et enfin l'énergie de formation  $\Delta E_f(\text{Ryd})$

$\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$	$n$	$E_f(\text{Ryd})$	$E_{\text{Ba}}(\text{Ryd})$	$E_{\text{Ru}}(\text{Ryd})$	$E_{\text{O}}(\text{Ryd})$	$E_{\text{Gd}}(\text{Ryd})$	$\Delta E_f(\text{Ryd})$
$\text{Ba}_8\text{Ru}_8\text{O}_{24}$	40	-206350.60	-16278.65	-9063.14	-150.12	00.00	-0.33
$\text{Gd}_1\text{Ba}_7\text{Ru}_8\text{O}_{24}$	40	-212633.06	-16278.65	-9063.14	-150.12	-22560.92	-0.68
$\text{Gd}_4\text{Ba}_4\text{Ru}_8\text{O}_{24}$	40	-231480.32	-16278.65	-9063.14	-150.12	-22560.92	-1.40
$\text{Gd}_7\text{Ba}_1\text{Ru}_8\text{O}_{24}$	40	-250262.70	-16278.65	-9063.14	-150.12	-22560.92	-1.26
$\text{Gd}_8\text{Ru}_8\text{O}_{24}$	40	-256607.83	00.00	-9063.14	-150.12	-22560.92	-0.31

### III.2.6. L'influence des concentrations sur les distances interatomiques

**Fig.III.2.5** et **Fig.III.2.6** affichent les distances entre proches voisins des structures cristallines de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  dans les phases cubique et orthorhombique.

En phase cubique, nous avons choisi l'atome **Ba** se trouvant au centre de la supercellule cubique de l'alliage ensuite nous avons mesuré les distances entre cet atome et ses proches voisins en l'occurrence les atomes Ba, Gd, Ru et O en fonction des concentrations  $x=0$ ,  $x=0.125$  et  $x=0,5$ .

Nous avons constaté que plus « x » augmente en concentration (passe de 0 à 0.5), plus les distances entre proches voisins Ba---Ba, Ba---Gd, Ba---Ru et Ba---O diminuent. On peut remarquer aussi que les distances Ba---Ba et Ba---Gd restent égales.

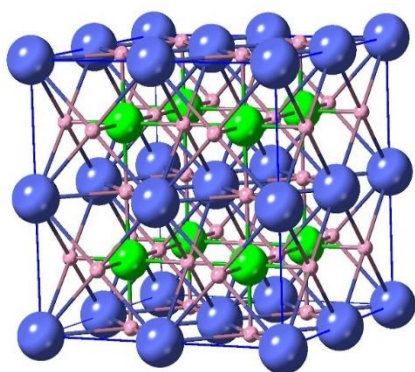
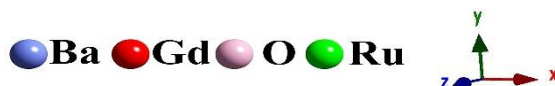
En phase orthorhombique, nous avons choisi l'atome **Gd** se trouvant au centre de la supercellule orthorhombique ensuite nous avons mesuré aussi les distances entre cet atome et ses proches voisins en l'occurrence les atomes Ba, Gd, Ru et O en fonction des concentrations  $x=0.875$  et  $x=1$ .

On a pu voir que plus « x » augmente en concentration (passe de 0.875 à 1) plus il y a un rétrécissement des distances interatomiques entre proches voisins Gd --- Gd, Gd ---Ba et Gd ---Ru. Seule, la distance Gd ---O a augmenté. Remarquons aussi que les distances Gd---Gd et Ba---Gd restent égales même après substitution de Ba par Gd.

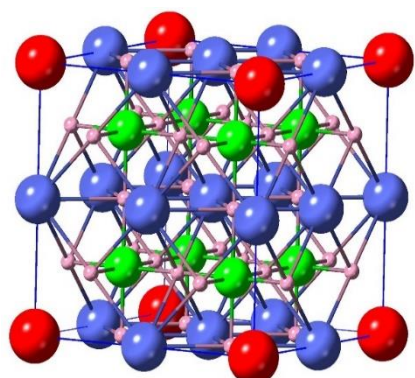
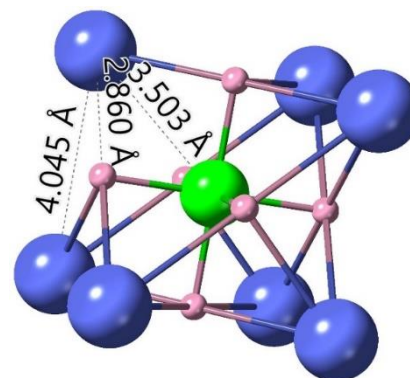
Ce qu'on peut retenir est que la substitution du Baryum (Ba) par le gadolinium (Gd) dans la structure cubique réduit la liaison Ba---O et augmente la liaison Gd---O dans la structure orthorhombique. Les résultats obtenus sont rassemblés sur le **tableau III.2.4**

**Tableau III.2.4.** Evolution des distances entre proches voisins en fonction des concentrations « x »

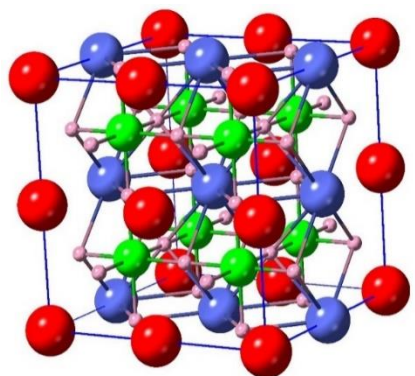
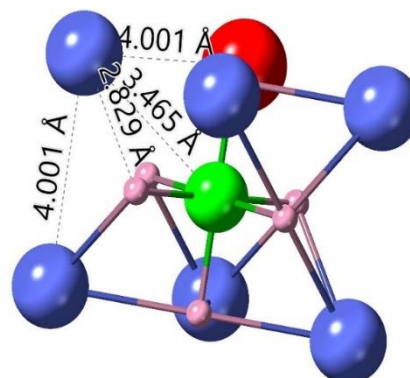
Notre alliage	Concentrations	Distance entre proche voisins			
	Phase cubique	Ba---Ba (Å)	Ba---Gd (Å)	Ba---Ru (Å)	Ba---O (Å)
$Gd_xBa_{1-x}RuO_3$	0	4.045	/	3.503	2.860
	0.125	4.001	4.001	3.465	2.829
	0.5	3.986	3.986	3.452	2.819
	Phase orho.	Gd---Gd (Å)	Gd---Ba (Å)	Gd---Ru (Å)	Gd---O (Å)
	0.875	3.773	3.773	3.170	2.289
	1	3.766	/	3.141	2.514



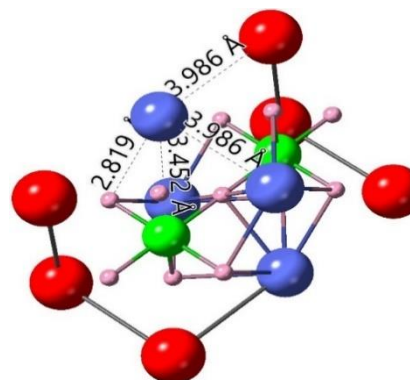
(a)  $BaRuO_3$



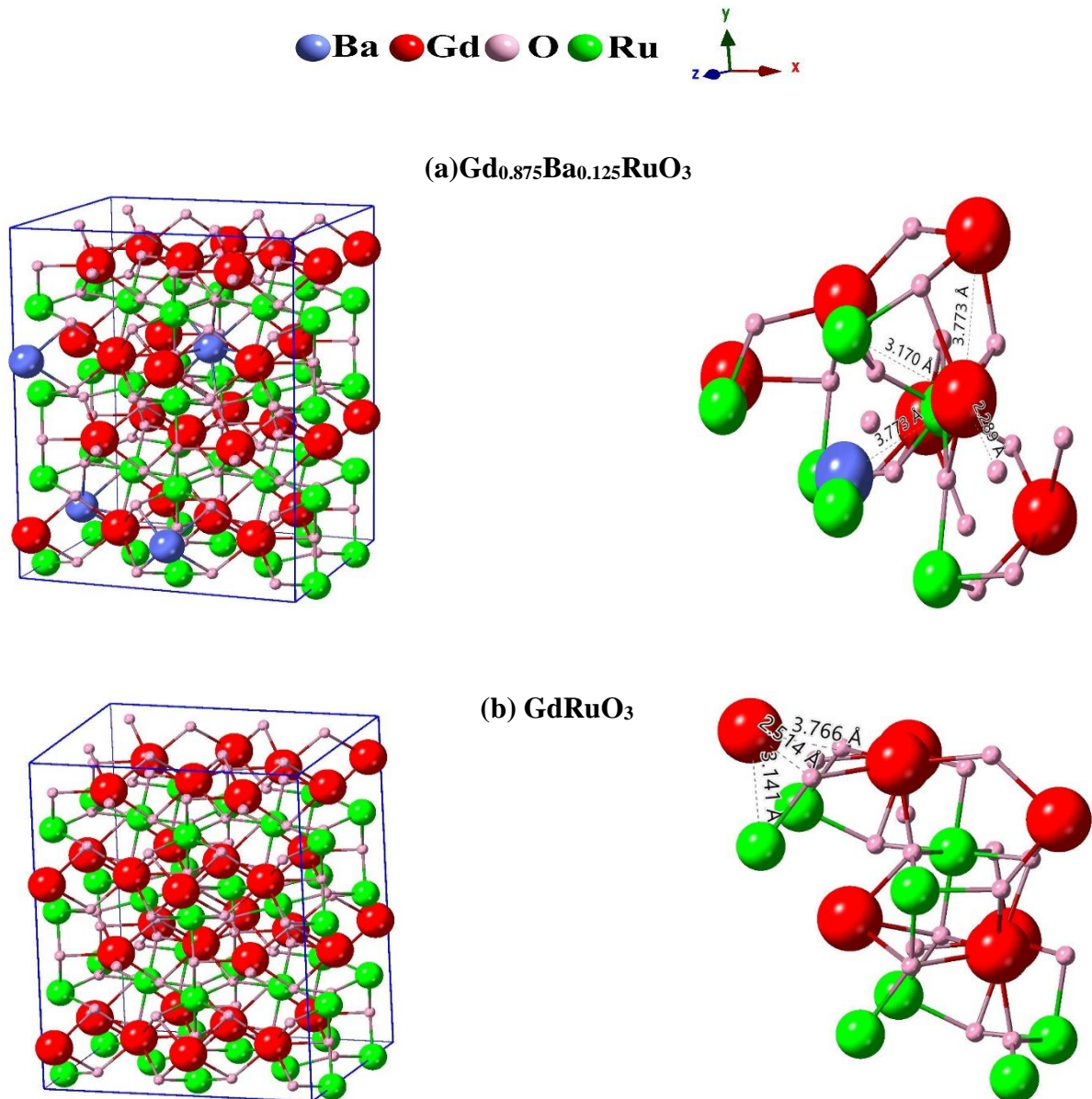
(b)  $Gd_{0.125}Ba_{0.875}RuO_3$



(c)  $Gd_{0.5}Ba_{0.5}RuO_3$



**Fig.III.2.5.** Distance entre proches voisins des structures cristallines de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  dans la phase cubique.



**Fig.III.2.6.** Distance entre proches voisins des structures cristallines de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  dans la phase orthorhombique.

### III.2.7. Les propriétés magnétiques

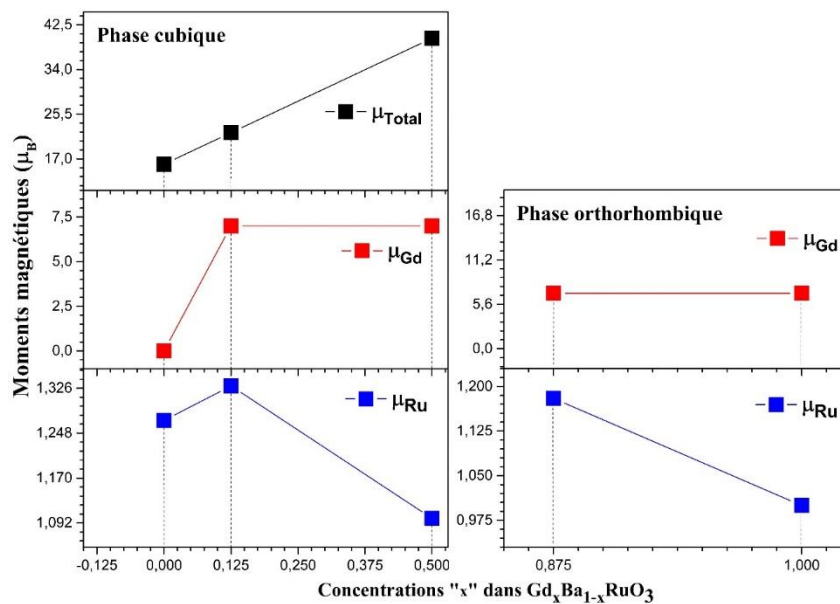
Le **tableau III.2.5** englobe les résultats des moments magnétiques (en magnéton de Bohr) de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  en utilisant l'approximation  $\text{GGA}+U+\text{SOC}$ .

Il est clair que l'origine du magnétisme vient des deux atomes, gadolinium et ruthénium, cela est dû principalement aux orbitales  $\text{Ru-}3d$  et  $\text{Gd-}4f$ . Les valeurs des moments magnétiques avoisinaient  $1.27 \mu_B/\text{atome}$  de Ru et  $7 \mu_B/\text{atome}$  de Gd dans le cas des composés pérovskites parents  $\text{BaRuO}_3$  et  $\text{GdRuO}_3$ .

Dans le cas de notre alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ , on peut constater que le moment magnétique total croît linéairement avec les concentrations « x » puisqu'il est passé de  $15.99 \mu_B$  pour  $x=0$  à  $39.95 \mu_B$  pour une substitution de 4 atomes de Ba par autant de Gd ( $x=0.5$ ), cela est valable dans la phase cubique. Dans la phase orthorhombique, sa valeur reste nulle quel que soit la concentration puisqu'on est dans une configuration antiferromagnétique. **Fig.III.2.7** représente schématiquement les moments magnétiques de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  en utilisant l'approximation GGA+U+SOC

**Tableau III.2.5.** Résultats des moments magnétiques (en magnéton de Bohr,  $\mu_B$ ) de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  en utilisant l'approximation GGA+U+SOC

	Concentrations	Moments magnétiques			
		$\mu$ Cell ( $\mu_B$ )	$\mu$ Gd ( $\mu_B$ )	$\mu$ Ru ( $\mu_B$ )	$\mu$ interst. ( $\mu_B$ )
$Gd_xBa_{1-x}RuO_3$	0	15.99	/	1.27	1.90
	0.125	21.98	7.00	1.33	2.10
	0.5	39.95	7.00	1.10	1.91
	0.875	0	6.99	1.18	0.025
	1	0	6.99	1.00	0.37



**Fig.III.2.7.** Représentation schématique des moments magnétiques de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  en utilisant l'approximation GGA+U+SOC

### III.2.8. Les propriétés électroniques

Les propriétés électroniques d'un solide (structure de bande, densité d'état, densités de charge et de spin) nous renseignent parfaitement sur le comportement des matériaux (métallique, semi-conducteur ou isolant), sur leurs états électroniques (s, p, d ou f) et enfin sur la nature des liaisons chimiques entre les atomes de ces matériaux.

Dans cette étude nous avons calculé les propriétés électroniques en utilisant la méthode relativiste totale (incluant l'interaction spin-orbite), pour voir surtout l'effet de couplage spin-orbite (SOC) sur notre alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  en utilisant l'approximation  $GGA+U+SOC$ .

### III.2.8.1. Structures de bandes

Pour mieux visualiser l'effet du spin sur les structures électroniques de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ , nous avons calculé les structures de bande d'énergie dépendant du spin dans l'intervalle (-8 eV à 8 eV) en utilisant le formalisme  $GGA+U+SOC$ .

Les diagrammes des structures de bandes de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  le long de certaines lignes de haute symétrie de la zone cubique et orthorhombique de *Brillouin* sont représentés respectivement par **Fig.III.B.8 (a-f)** et **Fig.III.B.10 (g, h)** où le zéro énergétique du diagramme de structure de bande a été pris au niveau de *Fermi*.

#### III.2.8.1.a. Bandes d'énergie de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans la phase cubique

L'approximation  $GGA+U+SO$  montre via **Fig.III.2.8 (a-f)** que l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  étudié ici est de comportement demi-métallique (semi-conducteur en *spin-up* et métallique en *spin-dn*) pour les 3 concentrations étudiées en l'occurrence  $x=0$ ,  $x=0.125$  et  $x=0.5$  dans la phase cubique.

En *spin-up*, cette approche a fourni des gaps directs de valeurs respectives 0.73 eV, 0.58 eV et 0.82 eV où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont au point  $\Gamma$  de la zone de *Brillouin* de notre alliage.

On a pu constater donc qu'en mettant un atome de Gd à la place d'un atome de Ba ( $x=0.125$ ), un rétrécissement du gap était visible puisque la valeur de ce dernier passe de 0.73 eV ( $x=0.0$ ) à 0.58 eV. Cela est dû à un déplacement des bandes de conduction vers le niveau de *Fermi* suite à leur éclatement. Par contre pour  $x=0.5$  (substitution de 4 atomes de Ba par autant de Gd), les choses sont différentes car la valeur du gap, cette fois-ci, a augmenté ; elle est passée de 0.73 eV ( $x=0$ ) à 0.82 eV. La raison était simple ; il y a eu un rapprochement des bandes de valence du niveau de *Fermi*, suite à leurs éclatements, l'une des conséquences était sans doute le rétrécissement des bandes de conduction.

Il faut noter qu'en *spin-dn*, cet alliage conserve son caractère métallique avec les 3 concentrations dans la même phase cubique.

**Fig.III.2.9** montre la variation du gap énergétique de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  en *spin-up*, en fonction des différentes concentrations « x » en phase cubique.

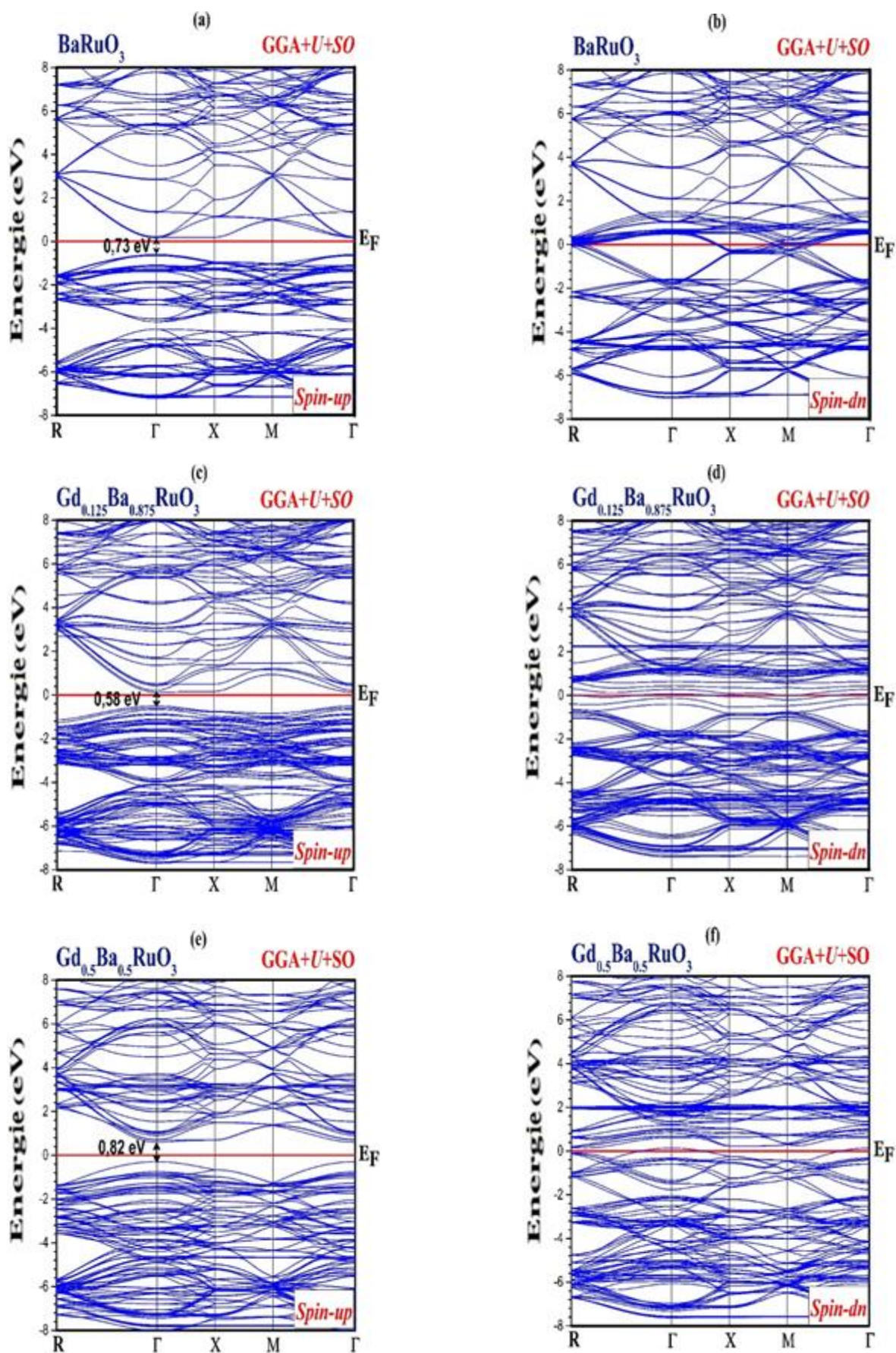
### III.2.8.1.b. Bandes d'énergie de $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$ dans la phase orthorhombique

**Fig.III.2.10 (g et h)** montre que l'alliage  $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{RuO}_3$  étudié ici se comporte comme étant un isolant de *Mott* pour la concentration  $x=0.875$  et comme étant un semi-conducteur de gap direct de 1.57 eV au point **Y** de la zone de *Brillouin* pour la concentration  $x=1$ . Pour obtenir ce résultat, nous avons utilisé le formalisme  $\text{GGA}+U+\text{SO}$ .

Il est bien clair qu'en remplaçant 7 atomes de Gd par autant d'atomes de Ba ( $x=0.875$ ), notre alliage s'est comporté comme étant un isolant de *Mott* car il y a existence d'un gap entre les états d'énergie les plus bas de la bande de conduction et les états d'énergie les plus élevés de la bande de valence au-dessus du niveau de *Fermi*. Ceci explique que notre alliage a eu des interactions répulsives trop fortes entre les électrons. Il s'est produit donc une localisation des électrons qui restent accrochés aux atomes constituant notre composé. Le transport de charge n'est alors plus possible : le solide devient un isolant, dit "de *Mott*". Ce phénomène joue un rôle essentiel dans la physique de toute une classe de matériaux, « matériaux à électrons fortement corrélés » comme le nôtre, qui sont l'objet d'un intérêt considérable.

Pour la concentration  $x=1$  (substitution des 8 atomes de Ba par autant d'atomes de Gd), notre alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  a acquis un comportement semi-conducteur d'un gap direct de 1.57 eV au point **Y** de la zone de *Brillouin*, cela est dû à un éloignement des bandes de conduction du niveau de *Fermi* pour la simple raison est qu'il y a eu une augmentation de la densité en trou.

**Fig.III.2.11** montre la variation du gap énergétique de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  en phase orthorhombique, en fonction des différentes concentrations «  $x$  ».



**Fig.III.2.8.** Structure de bandes d'énergie de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  dans la phase cubique en utilisant GGA+U+SOC pour :  $x=0$  Fig. (a et b) ;  $x=0.125$  Fig. (c et d) et  $x=0.5$  Fig. (e et f)

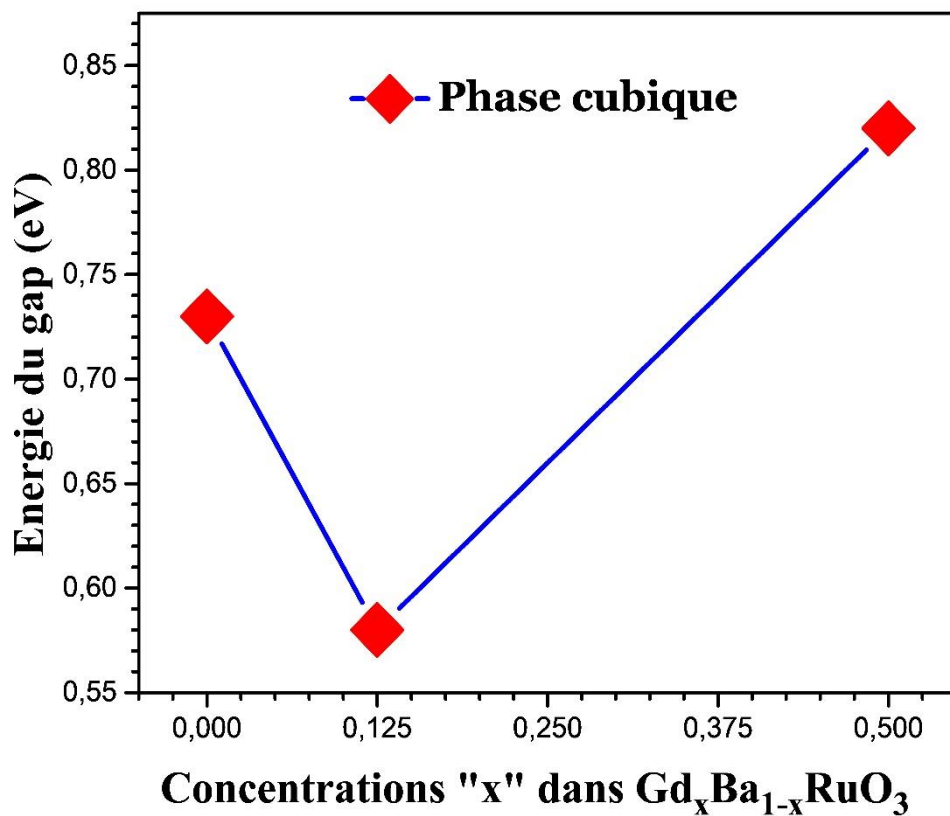


Fig.III.2.9. Représentation de l'énergie du gap de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  en fonction des concentrations « x » dans la phase cubique

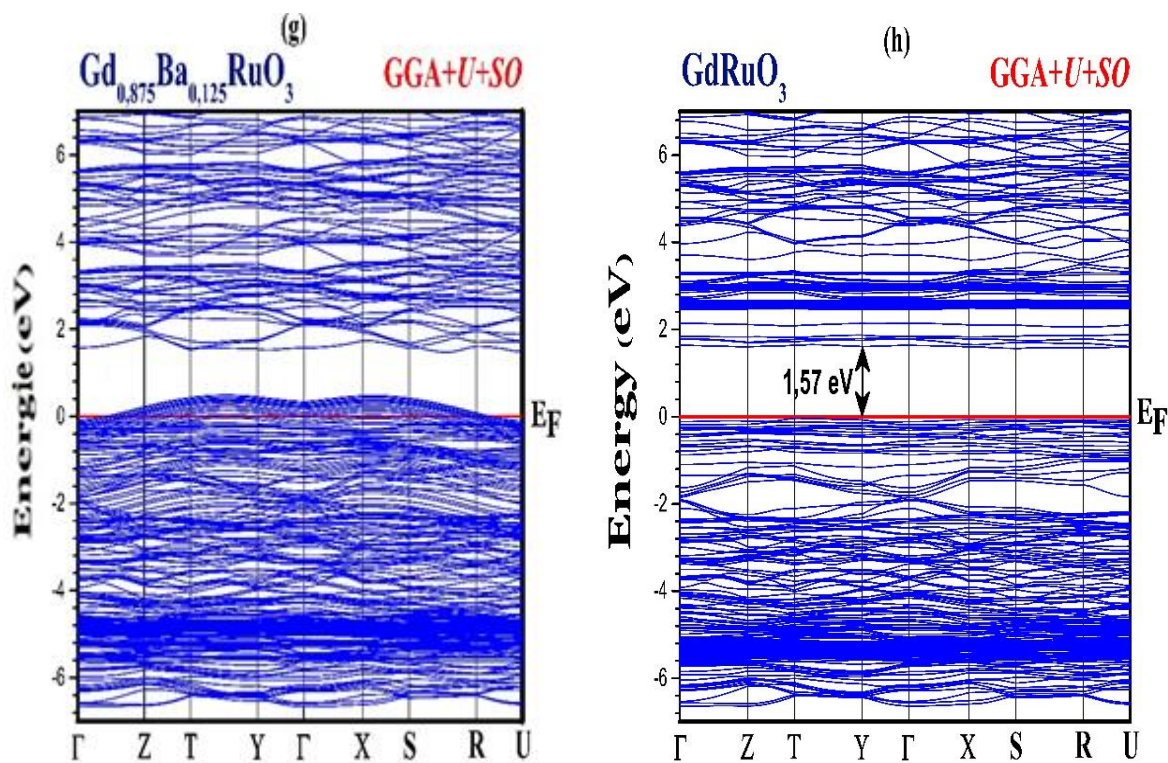
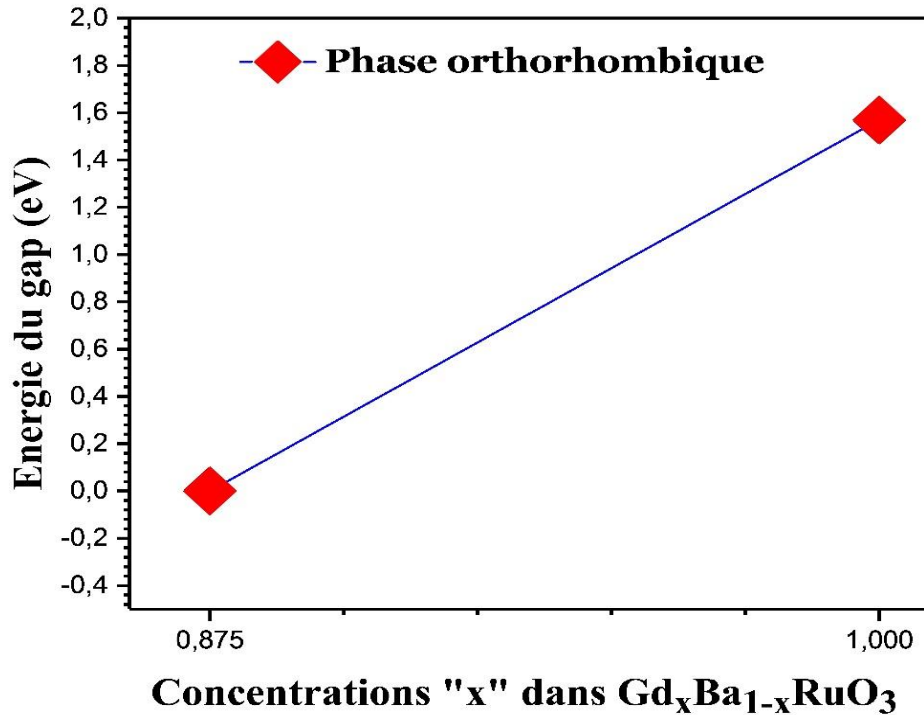


Fig.III.2.10. Structure de bandes d'énergie de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  dans la phase orthorhombique en utilisant l'approximation GGA+U+SOC pour les concentrations :  $x=0.875$  (Fig.g) et  $x=1$  (Fig.h).



**Fig.III.2.11.** Représentation de l'énergie du gap de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  en fonction des concentrations « x » dans la phase orthorhombique.

### III.2.8.2. Densité d'états électroniques de $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$

La **figure III.2.12** représente les densités d'états électroniques (DOS) totale et partielle de l'alliage pérovskite  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  dans les phases cubique (**Fig.III.2.12 (a, c, e)**) et orthorhombique (**Fig.III.2.12 (b, d, f)**) en utilisant le formalisme GGA+U+SOC pour toutes les concentrations  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

A première vue, **Fig.III.2.12.a** et **Fig.III.2.12.b** confirment l'adéquation des résultats obtenus avec celle des structures de bandes d'énergie de l'alliage  $Ba_{1-x}Gd_xRuO_3$  (valeurs des gaps, nature du composé...).

Pour la concentration  $x=0$  (absence d'atomes de Gd), l'alliage  $Ba_{1-x}Gd_xRuO_3$  est tout simplement le composé pérovskite parent  $BaRuO_3$ . Notre analyse montre que dans sa bande de valence qui s'étend de -7 eV jusqu'au niveau de *Fermi*, les contributions sont dominées essentiellement par une hybridation des états  $3d$ -Ru et  $2p$ -O. Notons qu'une contribution insignifiante des états  $3d$ -Ba est à signaler. Dans la bande de conduction, la contribution émane principalement des états  $3d$ -Ru dans l'intervalle (0 à 5.2 eV) et des états  $3d$ -Ba dans l'intervalle (5.2 à 7eV). Ces résultats sont valables pour les 2 canaux (*spin-up* et *spin-dn*).

En ce qui concerne la concentration  $x=0.125$  (présence d'un atome de Gd), la DOS de notre alliage s'interprète de la manière suivante : dans la bande de valence, l'hybridation

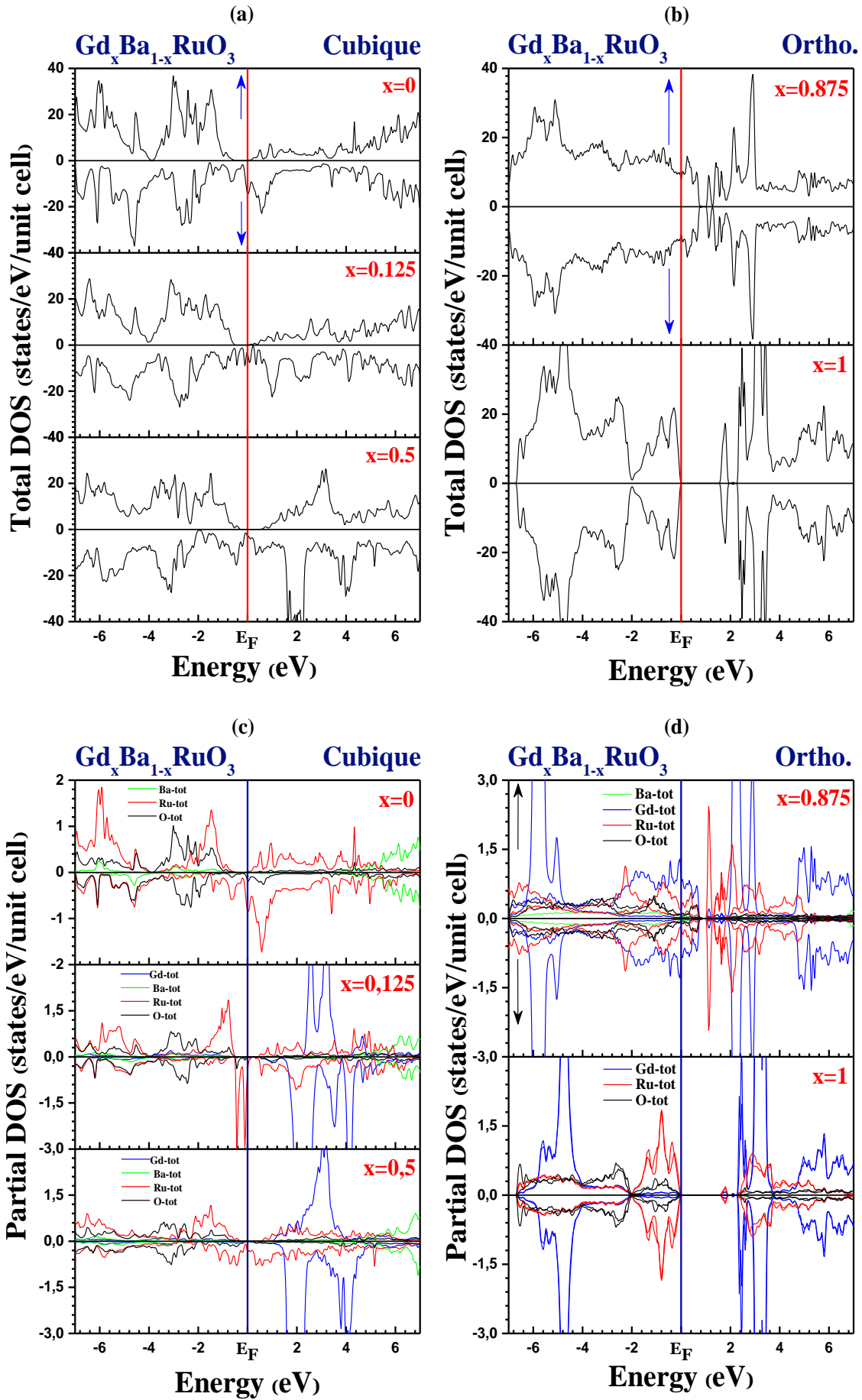
des états  $3d$ -Ru avec  $2p$ -O est dominante avec un avantage aux états  $3d$ -Ru à partir de  $-1.6$  eV jusqu'au niveau de *Fermi*. Signalons l'existence de 2 pics à  $-0.4$  eV et  $-0.1$  eV dans la configuration « *spin-dn* ». Dans la bande de conduction, la contribution des états  $3d$ -Ru et des états  $3d$ -Ba dans l'intervalle ( $0$  à  $5.2$  eV) reste inchangée dans les 2 spins par rapport à la concentration  $x=0$ , cependant les états  $4f$ -Gd et  $3d$ -Gd ont contribué efficacement dans respectivement les intervalles ( $1.6$  eV à  $2.8$  eV) dans le *spin-up* et ( $2$  eV à  $4.8$  eV) dans le *spin-dn*.

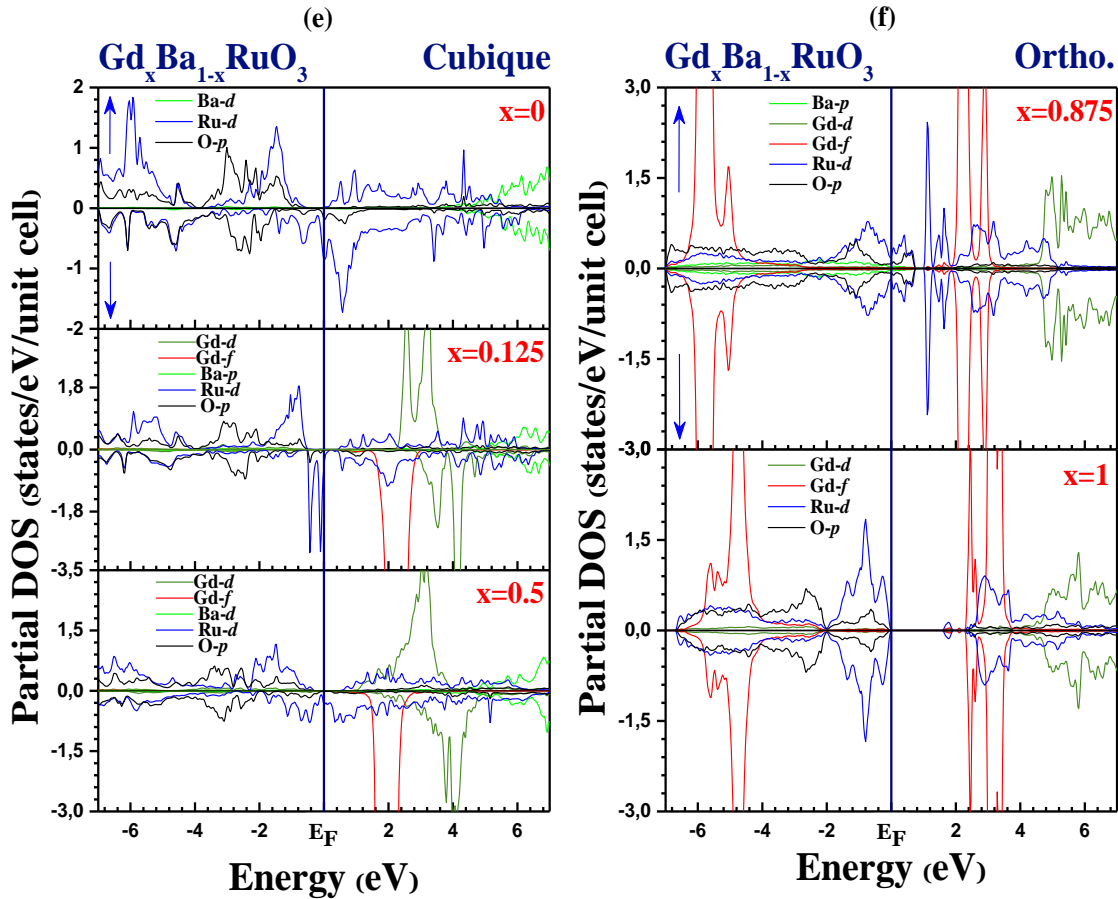
Enfin, pour la dernière concentration  $x=0.5$  (présence de 4 atomes de Gd à la place d'autant d'atomes de Ba), la contribution est similaire par rapport au cas précédent ( $x=0.125$ ) sauf qu'il y a eu un rétrécissement de la bande de conduction responsable de l'accroissement du gap et la fusion des 2 pics en un seul. Cela est valable en *spin-up*. Dans le *spin-dn*, il n'y a pas eu lieu à un grand changement mis à part la fusion des 2 pics en un seul dans la bande de valence. La contribution des états  $4f$ -Gd demeure inchangée dans la bande de conduction.

Dans le cas de la concentration  $x=0.875$  (7 atomes de Gd à la place d'autant d'atomes de Ba) pour la phase orthorhombique, la contribution des états  $4f$ -Gd est prévisible dans les intervalles ( $-7$  eV à  $-5$  eV) de la bande de valence et ( $2$  eV à  $3.4$  eV) de la bande de conduction. L'hybridation des états  $3d$ -Ru avec  $2p$ -O est dominante dans la bande de valence jusqu'au niveau de *Fermi*. Elle continue dans la bande de conduction jusqu'au point  $0.8$  eV. Notons la présence d'un pic au point  $1.2$  eV. A partir de ce point, et jusqu'à  $5$  eV, une collaboration des états  $3d$ -Ru est dominante. Elle est suivie par une domination des états  $3d$ -Gd et ce jusqu'à la fin de la bande de conduction.

Enfin quand on substitue 8 atomes de Ba par autant d'atomes de Gd ( $x=1$ ), on retombe sur notre composé parent  $\text{GdRuO}_3$ . Il est clair que la contribution des états  $4f$ -Gd,  $3d$ -Gd et  $2p$ -O reste identique par rapport à la concentration précédente. Le changement réside dans le repli des états  $3d$ -Ru au niveau de *Fermi* avec apparition d'un pic au point  $-1$  eV dans la bande de valence et le rétrécissement de ces états dans la bande de conduction. Cela a permis l'apparition et la confirmation du gap calculé dans la structure de bande.

En conclusion, on peut dire que la collaboration des états  $3d$ -Ru et  $2p$ -O a été la plus régulière dans respectivement les 2 bandes : la bande de conduction et la bande de valence dans les 2 phases cubique et orthorhombique. On note aussi la collaboration mitigée des états  $3d$ -Ba. D'autre part, la contribution des états  $3d$ -Gd n'a été efficace que dans la bande de conduction, au moment où celle des états  $4f$ -Gd a été remarquée surtout dans la phase orthorhombique.





**Fig.III.2.12.** Densités totale et partielle des états électroniques de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  dans les phases cubique (a, c et e) et orthorhombique (b, d et f) en utilisant l'approximation GGA+U+SOC pour toutes les concentrations  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

### III.2.8.3. Densité de charge électronique de $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$

Nous avons calculé la distribution de la densité de charge dans le plan (111) à l'état fondamental de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  (**Fig.III.2.13 (a-e)**) dans les phases cubique (a, b et c) et orthorhombique (e et f) en utilisant le formalisme GGA+U+SOC ( $U = 6$  eV) pour toutes les concentrations  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) afin de visualiser la nature des liaisons chimiques reliant les atomes et d'expliquer le transfert de charges entre eux.

Les valeurs de l'électronégativité des atomes du baryum Ba, du gadolinium Gd et du ruthénium Ru sont respectivement 0.89, 1.2 et 2.2. Il est donc clair que les atomes de Ba et Gd sont moins électronégatifs que l'atome Ru. Pour cette raison, il y a un transfert de charge vers l'atome de Ru.

Nous avons noté qu'il y a une expansion de la distribution de charge électronique dans les sites d'atomes d'oxygène et une réduction des sites des atomes de Ba et de Gd. Ce réarrangement de charge reflète la nature de l'électronégativité de l'oxygène et l'ionicité de la liaison. Passons à présent à l'interprétation des résultats :

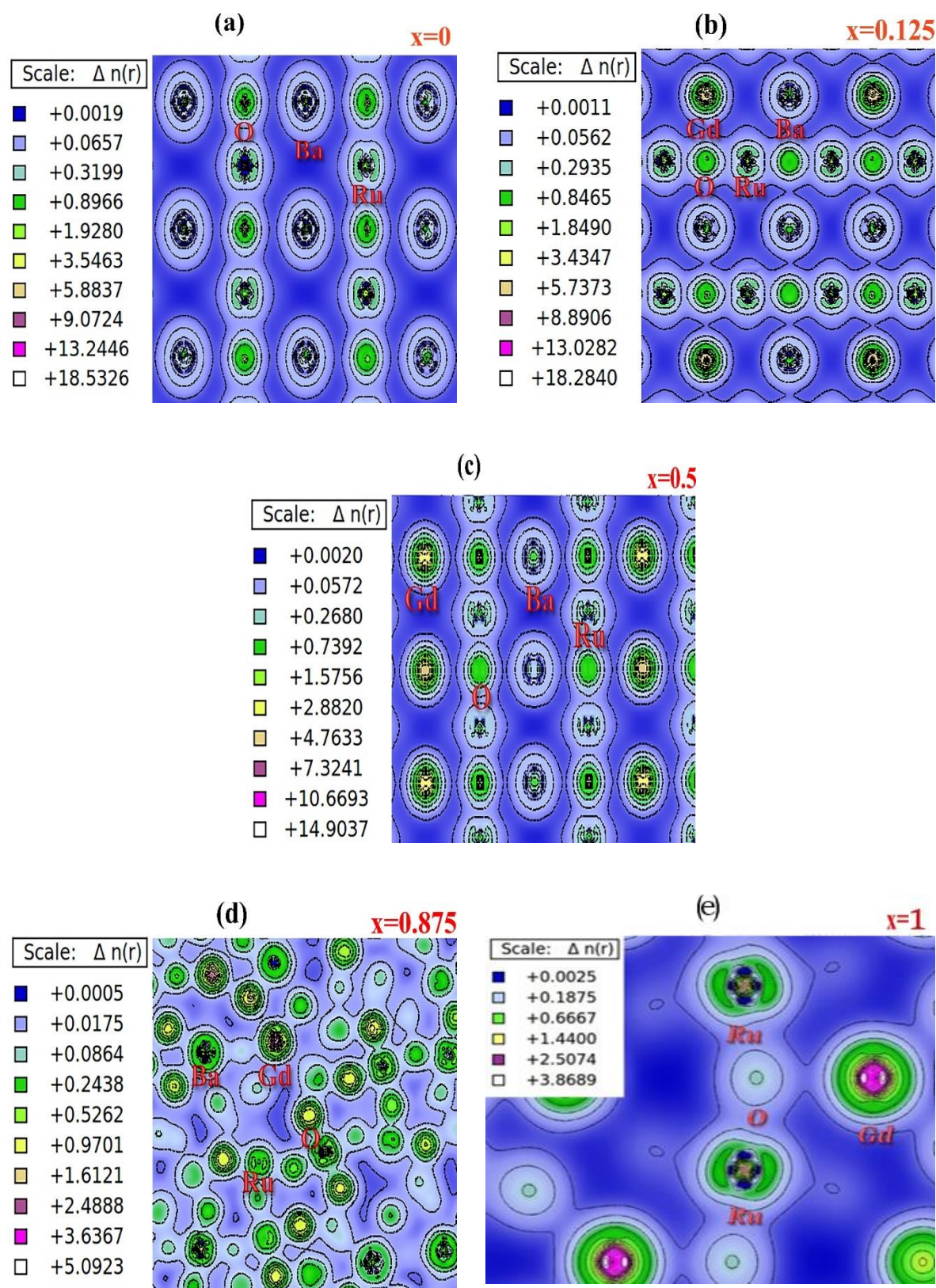
Lorsque  $x=0$ , nous retrouvons le composé parent  $\text{BaRuO}_3$  en phase cubique (absence de Gd). Dans ce cas-là, **Fig.III.2.13.a** montre que la liaison chimique Ba-O est de nature ionique car il n'y a pas d'électrons en commun entre ces atomes. La liaison Ru-O a un caractère covalent car elles ont des distributions d'électrons qui se chevauchent entre elles. Le long de la direction de cette liaison chimique, l'accumulation de charge de liaison est très forte en raison de la domination du caractère covalent de la liaison.

Maintenant quand on substitue 1 atome de Ba par un atome de Gd ( $x=0.125$ ) (**Fig.III.2.13.b**), la densité de charge autour des atomes Gd, Ba et O de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{RuO}_3$  toujours dans la phase cubique, indique que le caractère mixte « covalent-ionique » est prédominant dans les liaisons chimiques établie entre les atomes Gd-O et Ba-O, accompagné par un transfert de charge des atomes Ba et Gd vers l'atome Ru, impliquant un degré d'ionicité dans la liaison. Ceci est dû à l'effet de l'hybridation entre les états  $3d$ -Ru et  $2p$ -O. Notons que la covalence de la liaison Ru-O reste inchangée.

Via (**Fig.III.2.13.c**), la densité de charge autour des atomes Gd, Ba et O de l'alliage  $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{RuO}_3$  pour  $x=0.5$  (substitution de 4 atomes de Ba par autant d'atomes de Gd,) en phase cubique, indique que le caractère ionique est prédominant car il n'y a pas d'électrons en commun entre ces atomes. La liaison Ru-O préserve son caractère covalent pour les mêmes raisons que dans le premier cas ( $x=0$ ). Le long de la direction de cette liaison, l'accumulation de charge de liaison est très forte en raison de la covalence de la liaison.

D'autre part quand on substitue 7 atomes de Ba par 7 atomes de Gd ( $x=0.875$ ) (**Fig.III.2.13.d**), la densité de charge autour des atomes Gd, Ba et O de l'alliage  $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{RuO}_3$  dans la phase orthorhombique, indique que les liaisons chimiques établies entre les atomes Gd-O et Ba-O sont covalentes. Elles sont accompagnées par un transfert de charge des atomes Ba et Gd vers l'atome Ru, impliquant un degré d'ionicité dans les liaisons. Ceci est dû à l'effet de l'hybridation entre les états  $3d$ -Ru et  $2p$ -O. notons que la covalence de la liaison Ru-O est préservée.

Enfin lorsque  $x=1$ , nous retrouvons le composé parent  $\text{GdRuO}_3$  en phase orthorhombique (8 atomes de Gd). Dans ce cas-là, **Fig.III.2.13.e** montre que la liaison chimique Gd-O est de nature ionique car il n'y a pas d'électrons en commun entre ces atomes. La liaison Ru-O a conservé son caractère covalent.



**Fig.III.2.13.** Densités de charge électronique de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  dans les phases cubique (a, b et c) et orthorhombique (d et e) en utilisant l'approximation GGA+ $U$ +SOC sur le plan (111) pour toutes les concentrations  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

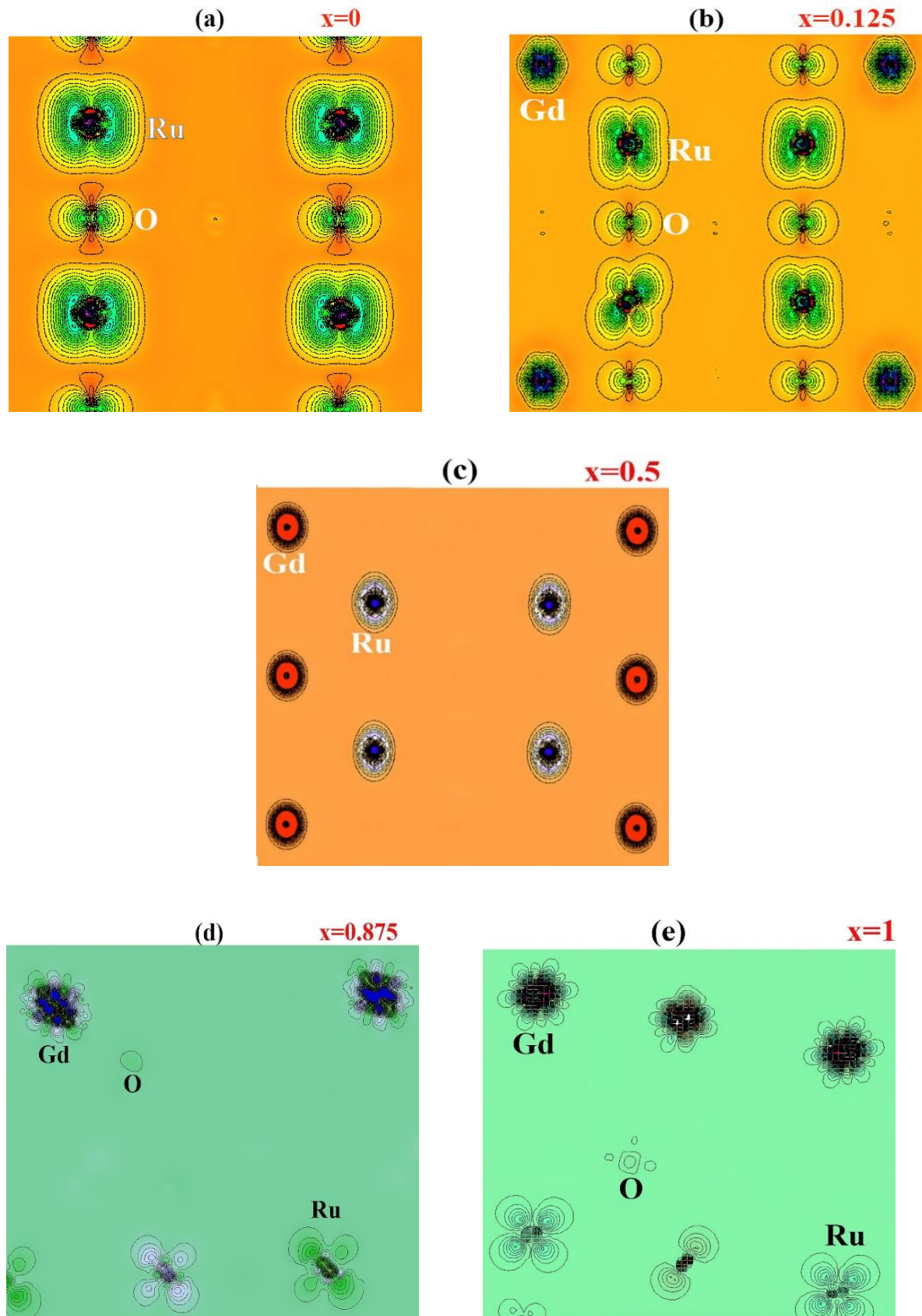
#### III.2.8.4. Densité de spin électronique de $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$

Nous avons calculé la densité de spin dans le plan (110) à l'état fondamental de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  (**Fig.III.2.14 (a-e)**) dans les phases cubique (a, b et c) et orthorhombique (e et f) en utilisant le formalisme GGA+ $U$ +SOC ( $U = 6$  eV) pour toutes les concentrations  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Lorsque  $x=0$  (absence de Gd), notre alliage n'est autre que le composé parent  $BaRuO_3$  dans la phase cubique. Dans ce cas-là, **Fig.III.2.14.a** montre que le cation-Ru est considéré comme le principal contributeur du magnétisme, car la majorité des moments magnétiques sont liés à ses états  $3d$ . Une légère contribution de l'oxygène (anion) est visible dû aux orbitales  $2p$  alors que l'atome Ba ne contribue pas au magnétisme de notre alliage.

Lorsqu'on a substitué 1 atome de Ba par un atome de Gd ( $x=0.125$ ), ensuite 4 atomes de Ba par autant d'atomes de Gd ( $x=0.5$ ) toujours dans la phase cubique, le constat était visiblement le même pour ces 2 concentrations puisque **Fig.III.2.14.b** et **Fig.III.2.14.c** montrent que le cation-Gd est considéré comme le principal contributeur du magnétisme car la majorité des moments magnétiques sont dus aux orbitales  $4f$ , au même moment, il y a eu une contribution moins importante de Ru due aux orbitales  $3d$  et une très légère collaboration de l'oxygène (anion) due aux orbitales  $2p$  pour la première concentration. Notons enfin que l'atome Ba n'a aucune contribution au magnétisme de notre alliage.

Dans la phase orthorhombique, **Fig.III.2.14.d** et **Fig.III.2.14.e** affichent clairement l'importante contribution au magnétisme du cation-Gd quand on a substitué respectivement 7 atomes de Ba par 7 atomes de Gd ( $x=0.875$ ) et 8 atomes de Ba par autant d'atomes de Gd ( $x=1$ ). La contribution de Ru due aux orbitales  $3d$  est moins importante, cependant Il faut signaler que les atomes O et Ba ne contribuent pas au magnétisme de notre alliage.



**Fig.III.2.14.** Densités de spin de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  dans les phases cubique (a, b et c) et orthorhombique (d et e) en utilisant l'approximation GGA+ $U$ +SOC sur le plan  $(111)$  pour toutes les concentrations  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

### III.2.9. Les propriétés optiques de l'alliage $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega)$ . Celle-ci est considérée comme la plus importante grandeur optique mesurable car la connaissance de ses parties réelle et imaginaire permet de calculer les autres fonctions optiques tels que la réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption ... et permet aussi de prévoir le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau.

La fonction diélectrique complexe peut être exprimée comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2.2)$$

Où  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Généralement, les contributions à  $\varepsilon(\omega)$  résultent des transitions intra bandes et des transitions inter bandes. La contribution des transitions intra bandes n'est importante que dans le cas des métaux. Les transitions inter bandes peuvent être directes ou indirectes. Dans nos calculs, nous avons ignoré les transitions indirectes qui mettent en jeu la diffusion par un phonon et dont la contribution à  $\varepsilon(\omega)$  est faible devant celle des transitions directes.

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique est directement liée à la structure de bandes électroniques et peut être calculée en sommant sur toutes les transitions possibles des états occupés vers les états inoccupés :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \left\{ \int_{BZ} d^3k |M_{cv}(k)|^2 \delta[E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega] \right\} \quad (2.3)$$

- $M_{cv}(k)$  est l'élément dipolaire de l'impulsion où l'intégrale est effectuée sur la première zone de Brillouin. Ils sont également les éléments de la matrice pour les transitions directes entre les états de la bande de valence ( $uvk(r)$ ) et la bande de conduction ( $uck(r)$ ).
- Le champ électrique est défini par le vecteur potentiel  $\delta$ .
- $(E_{ck} - E_{vk})$  est l'énergie de transition correspondante.

La relation de dispersion de *Kramers-Kronig* [28] permet à la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence de se déduire de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.4)$$

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

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

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

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (2.5)$$

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

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (2.6)$$

Où  $n(\omega)$  est l'indice de réfraction et  $k(\omega)$  est le coefficient d'extinction, appelé également indice d'atténuation. L'indice de réfraction complexe  $n$  est directement relié à  $\varepsilon$  par :

$$\varepsilon = \tilde{n}^2 \quad (2.7)$$

Les parties réelle ( $\varepsilon_1$ ) et imaginaire ( $\varepsilon_2$ ) de  $\varepsilon$  s'écrivent alors :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.8)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (2.9)$$

Ainsi, si  $\varepsilon$  est réelle et positive ( $k = 0$ ), l'onde se propage sans amortissement. Si  $\varepsilon$  est réelle et négative ( $n = 0$ ), l'onde est évanescence (réfléchie). Enfin, si  $\varepsilon$  est complexe ( $n \neq 0$  et  $k \neq 0$ ), l'intensité de l'absorption et celle de la réflexion dépendent des valeurs de  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  (ou  $n$  et  $k$ ).

L'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  se déduisent facilement à partir des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique :

$$n(\omega) = \left[ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

$$k(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Le coefficient d'absorption inter bandes  $\alpha(\omega)$  caractérise la partie d'énergie absorbée

par le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  par :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (2.12)$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde dans le vide.

Il faut savoir que, plus le coefficient d'extinction d'un matériau est élevé, plus le matériau est absorbant.

Aux basses fréquences ( $\omega \approx 0$ ), les équations B.7 et B.8 se réduisent à :

$$n_0 = n(0) = \varepsilon_1^{1/2}(0) \quad (2.13)$$

$$k(0) = 0 \quad (2.14)$$

Où  $n_0$  et  $\varepsilon_1(0)$  sont respectivement l'indice de réfraction statique et la constante diélectrique statique.

Les courbes calculées à l'aide du formalisme GGA+U+SOC pour l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), le long, respectivement de l'axe des « x » dans la phase cubique et le long des trois axes principaux dans la phase orthorhombique des parties réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique, du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , de la réflectivité  $R(\omega)$  et de l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , sont illustrées sur **Fig.III.15 (a-e)** et **Fig.III.16 (a-e)**. Les calculs du spectre électronique ont été effectués pour un rayonnement d'énergie dans l'intervalle 0 à 40 eV au-dessus du niveau de *Fermi*. Nous n'avons pas pris en compte le décalage des ciseaux en raison de l'indisponibilité des résultats expérimentaux et théoriques.

### III.2.9.1. Propriétés optiques de $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{RuO}_3$ dans la phase cubique

Au début, nous devons signaler que nous nous sommes intéressés qu'au *spin-up* de l'alliage  $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{RuO}_3$  dans la phase cubique pour les trois concentrations ( $x=0$ ,  $x=0.125$  et  $x=0.5$ ) vu le caractère semi-conducteur intéressant de notre alliage. Dans le *spin-dn*, comme notre composé est de caractère métallique, les propriétés optiques sont connues à quelques détails près : généralement, les atomes métalliques présentent une suite continue d'états d'énergie qui leur permet d'absorber pratiquement toutes les radiations jusqu'aux rayons X et de les réémettre instantanément. Ceci explique la couleur brillante et réfléchissante de presque tous les métaux. La réflectivité  $R$  est très élevée, souvent supérieure à 0.95.

La partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  dans la phase cubique pour les trois concentrations ( $x=0$ ,  $x=0.125$  et  $x=0.5$ ) est représentée sur **Fig.III.2.16.1.a**. Elle explique largement la polarisabilité électronique de ce matériau. Dans l'intervalle d'étude 0 à 40 eV, il y a la présence d'une région négative localisée entre 18.77 et 19.75 eV pour les concentrations  $x=0$  et  $x=0.125$ , et entre 27.05 et 28 eV pour la concentration  $x=0.5$ . Ceci signifie qu'une partie de l'onde électromagnétique (onde évanescente) se propage à la surface de notre matériau, ce qui explique l'augmentation de la réflectivité dans cette gamme d'énergie. L'autre partie de cette onde électromagnétique se propage à l'intérieur du matériau mais avec une forte atténuation (onde amortie), cela explique la forte absorption dans cette gamme d'énergie.

La constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  suivant la direction cristallographique le long de l'axe des « x », obtenue à partir de la partie réelle, a pour valeur 3.35, 3.44 et 3.52 correspondants respectivement aux concentrations  $x=0$ ,  $x=0.125$  et  $x=0.5$ . Comme nous n'avons pas tenu compte des contributions des phonons dans nos calculs, nos valeurs de  $\epsilon_1(0)$  correspondent à celles de la constante diélectrique optique statique. À partir de la limite de fréquence zéro, les constantes diélectriques ont atteint les valeurs maximales (pics) de 4.38, 4.71 et 5.29 correspondants respectivement aux concentrations  $x=0$ ,  $x=0.125$  et  $x=0.5$ , suivant la même direction [100]. Ces résultats sont regroupés dans le **Tableau III.2.6**. **Fig.III.2.15** montre clairement que plus la concentration « x » augmente, plus la constante diélectrique optique statique  $\epsilon_1$  est grande.

La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  (**Fig.III.2.16.1.b**) est capable de nous informer sur le taux d'absorption de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$ . Le seuil d'énergie de la fonction diélectrique est à respectivement 0.73, 0.58 et 0.82 eV correspondants aux 3 concentrations  $x=0$ ,  $x=0.125$  et  $x=0.5$ . Il reproduit les mêmes valeurs du gap de structure de bande calculées avec GGA+U+SOC. On a pu constater que notre alliage est totalement transparent dans les gammes du visible 0 à 0.73 eV, 0 à 0.58 eV et 0 à 0.82 eV correspondants respectivement aux 3 concentrations  $x=0$ ,  $x=0.125$  et  $x=0.5$  le long de l'axe des « x ». Il est aussi transparent au-delà de 37.5 eV pour les 3 concentrations. Sur le **tableau III.2.7**, on peut relever les différentes valeurs des pics et leurs positions énergétiques correspondantes. Il est clair que le pic maximum (4.23) est enregistré par la concentration la plus élevée ( $x=0.5$ ).

**Fig.III.2.16.2.c** montre que l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  ne peut pas absorber la lumière en dessous des valeurs du gap de bande d'énergie enregistrées par les 3 concentrations  $x=0$ ,  $x=0.125$  et  $x=0.5$  le long de l'axe des « x », alors qu'au-delà de cette valeur, son absorption croît rapidement. On peut conclure que notre alliage est un matériau hautement absorbant

pour les 3 concentrations. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  enregistre ses valeurs maximales  $203.73 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  à 19 eV,  $191.68 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  à 19.13 eV et  $244.90 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  à 27.28 eV respectivement pour les mêmes concentrations.

La **figure III.2.16.2.c'** montre que dans le spectre visible, l'absorption maximale enregistrée pour les 3 concentrations  $x=0$ ,  $x=0.125$  et  $x=0.5$  correspond respectivement aux valeurs  $15.85 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $10.37 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  et  $4.38 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs correspondent à  $\lambda = 400 \text{ nm}$ . On constate que notre alliage voit son absorption diminuer quand la longueur d'onde augmente. Ce matériau n'absorbe plus la lumière au-delà de 700 nm. Il faut noter enfin que plus la concentration augmente et plus l'absorption de  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  diminue.

Le coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  est représenté par **Fig.III.2.16.2.d**. Les valeurs de la réflectivité pour une fréquence nulle sont de 8.7 %, 8.9 % et 9.2 % correspondants respectivement aux 3 concentrations  $x=0$ ,  $x=0.125$  et  $x=0.5$  le long de l'axe des « x ». Les valeurs minimales de la réflectivité sont localisées à 14.33 eV, 14.77 eV et 25 eV correspondant à 1.7%, 2%, et 1.9% pour respectivement les 3 concentrations  $x=0$ ,  $x=0.125$  et  $x=0.5$ , tandis que les valeurs maximales sont situées à 19.12 eV, 19.24 eV et 27.40 eV correspondant à 25%, 23%, et 24.6% pour respectivement les mêmes concentrations.

La **figure III.2.16.2.d'** montre que dans le spectre visible, le coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  varie entre 14.38% et 10.13% pour les 3 concentrations. Il est clair que notre composé réfléchit moins bien la lumière quand on s'éloigne des UV.

Sur **Fig.III.2.16.2.e**, on peut lire les valeurs de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  le long des axes xx de l'énergie du photon. Ses valeurs maximales sont de 2.09 correspondants à 3.37 eV pour  $x=0$ , de 2.14 correspondants à 3.12 eV pour  $x=0.125$  et de 2.33 correspondants à 3.63 eV pour  $x=0.5$ . L'indice de réfraction statique  $n(0)$  atteint les valeurs 1.83, 1.85 et 1.87 pour respectivement les mêmes concentrations. Ces valeurs peuvent être vérifiées à partir de la partie réelle  $\epsilon_1$  de la fonction diélectrique par la relation  $n(0) = [\epsilon_1(0)]^{1/2}$ . Cette dernière nous a donné les mêmes valeurs obtenues à partir de **Fig.III.2.16.2.b** qu'on peut facilement confirmer via le calcul suivant :

$$n(0) = [\epsilon_1(0)]^{1/2} = (3.35)^{1/2} = 1.83 \text{ pour } x=0$$

$$n(0) = [\epsilon_1(0)]^{1/2} = (3.44)^{1/2} = 1.85 \text{ pour } x=0.125$$

$$n(0) = [\epsilon_1(0)]^{1/2} = (3.52)^{1/2} = 1.87 \text{ pour } x=0.5$$

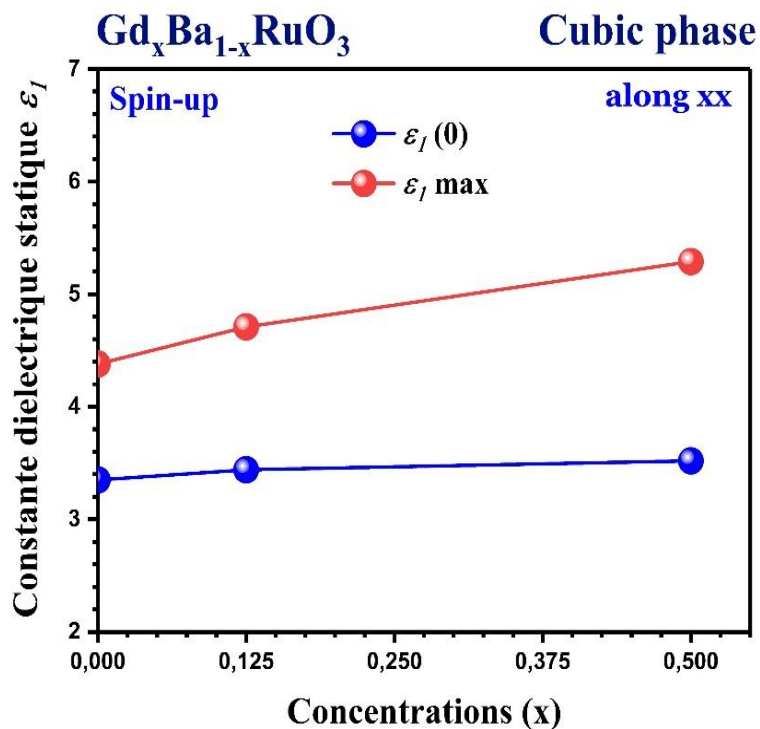
La **figure III.B.16.2.e'** montre que dans le spectre visible, l'indice de réfraction  $n(\omega)$  de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  varie lui aussi entre 2.18 et 1.94 pour les 3 concentrations. Il est clair que cet indice diminue quand on s'approche de l'IR.

**Tableau III.2.6.** Valeurs de la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  ainsi que celles des pics max et leurs positions en (eV) du spectre optique de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon$  dans la phase cubique pour l'alliage  $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{RuO}_3$  en utilisant l'approximation GGA+U+SOC le long de l'axe des x

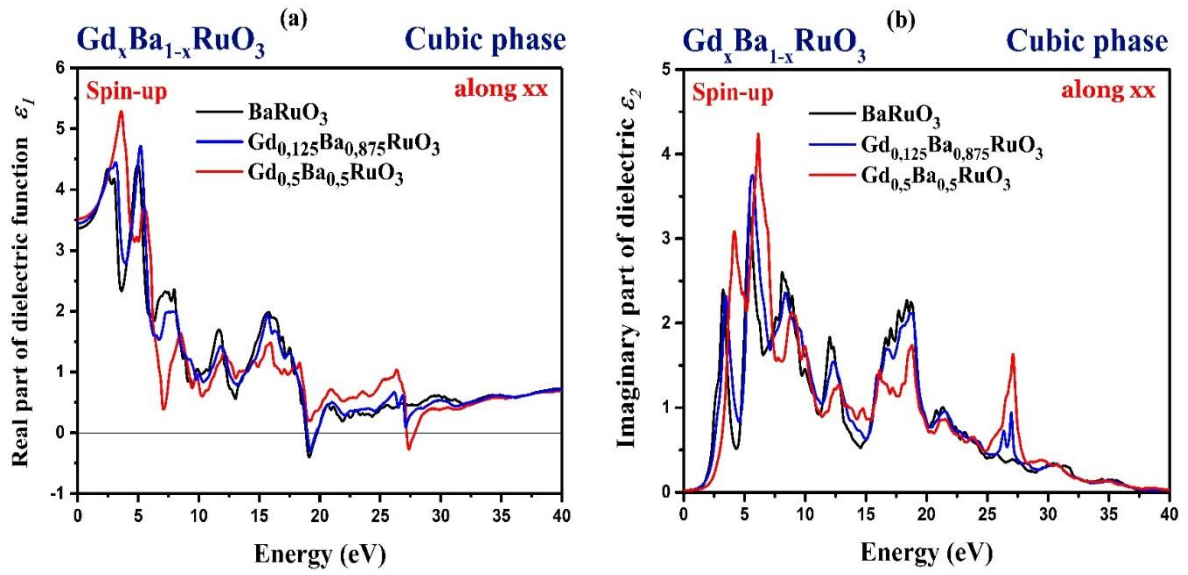
Concentration x	$\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{RuO}_3$	$\epsilon_1(0)$	Pics max de $\epsilon_1$	Position (eV)
x=0	$\text{BaRuO}_3$	3.35	4.38	4.96
x=0.125	$\text{Gd}_{0.125}\text{B}_{0.875}\text{RuO}_3$	3.44	4.71	5.23
x=0.5	$\text{Gd}_{0.5}\text{BA}_{0.5}\text{RuO}_3$	3.52	5.29	3.59

**Tableau III.2.7.** Résultats des principales valeurs des pics et leurs positions énergétiques en (eV) du spectre optique de la partie imaginaire  $\epsilon_2$  de la phase cubique pour l'alliage  $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{RuO}_3$  en utilisant GGA+U+SOC le long de l'axe des x.

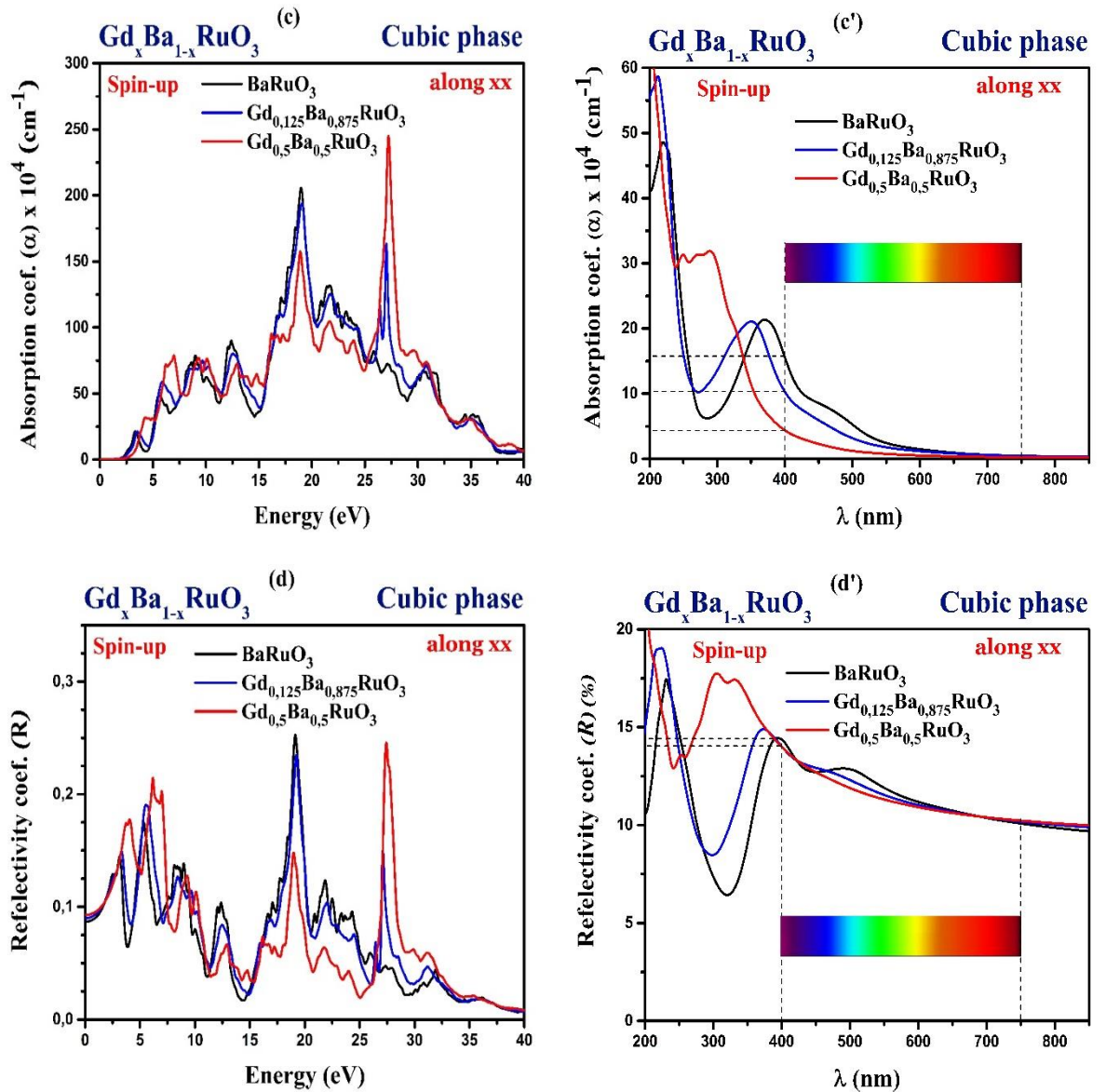
$\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{RuO}_3$					
x=0 $\text{BaRuO}_3$		x=0.125 $\text{Gd}_{0.125}\text{B}_{0.875}\text{RuO}_3$		x=0.5 $\text{Gd}_{0.5}\text{BA}_{0.5}\text{RuO}_3$	
Pics	Positions (eV)	Pics	Positions (eV)	Pics	Positions (eV)
2.39	03.24	2.32	03.39	3.07	04.18
3.30	05.39	3.75	05.67	4.23	06.10
2.60	08.10	2.35	08.37	2.12	08.88
1.84	11.95	1.54	12.34	1.72	10.00
1.82	16.70	1.68	16.77	1.27	12.81
1.94	17.00	2.12	18.73	0.99	14.73
2.15	17.71	0.95	21.44	1.44	16.10
2.27	18.38	0.73	26.32	1.74	18.85
2.25	18.69	0.94	26.97	1.64	27.21

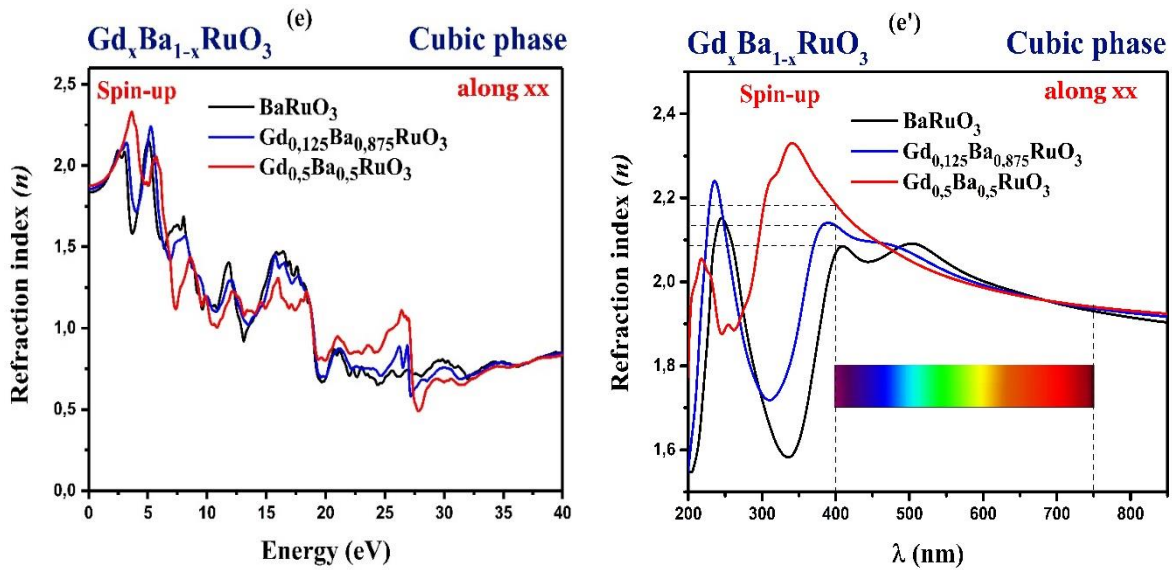


**Fig.III.2.15.** Représentation des constantes diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  et  $\epsilon_1 \text{ max}$  de  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  dans la phase cubique pour les trois concentrations ( $x=0$ ,  $x=0.125$  et  $x=0.5$ ) calculées avec GGA+U+SOC le long de l'axe des « x ».



**Fig.III.2.16.1.** Propriétés optiques de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  dans la phase cubique calculées avec GGA+U+SOC le long de l'axe des « x » : (a) partie réelle  $\epsilon_1$ , (b) partie imaginaire  $\epsilon_2$





**Fig.III.2.16.2.** Propriétés optiques de  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  dans la phase cubique calculées avec GGA+U+SOC le long de l'axe des « x » pour les 3 concentrations : (c) coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de  $E$  (eV) et (c') en fonction de  $\lambda$  (nm), (d) Réflectivité  $R$  en fonction de  $E$  (eV) et (d') en fonction de  $\lambda$  (nm), (e) indice de réfraction  $n$  en fonction de  $E$  (eV) et (e') en fonction de  $\lambda$  (nm).

### III.2.9.2. Les propriétés optiques de $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$ dans la phase orthorhombique

Je rappelle que dans la phase orthorhombique, l'alliage  $Ba_{1-x}Gd_xRuO_3$  est antiferromagnétique de A-type, c'est pour quoi on s'est contenté d'étudier ses propriétés optiques uniquement dans un seul spin.

La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  dans la phase orthorhombique pour la concentration  $x=0.875$  est représentée sur **Fig.III.2.17.1.a1**. Il est clair qu'elle renferme uniquement des valeurs positives. La constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  suivant les trois directions cristallographiques [100], [010] et [001] le long des 3 axes principaux, obtenue à partir de la partie réelle, a pour valeur 12. Notre alliage présente une succession de petits pics dont le plus important est repéré respectivement à 2.22 eV, 2.00 eV et 2.69 eV pour les mêmes directions cristallographiques.

D'autre part la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  pour la concentration  $x=1$  (**Fig.III.2.17.1.a2**) explique largement la polarisabilité électronique de ce matériau. Dans l'intervalle d'étude, il y a la présence d'une région négative localisée entre 10 et 16 eV, ce qui signifie qu'une partie de l'onde électromagnétique se propage à la surface du matériau (onde évanescence), ceci explique l'augmentation de la réflectivité dans cette gamme d'énergie. L'autre partie de cette onde électromagnétique se propage à l'intérieur du matériau mais avec une forte atténuation (onde amortie) cela explique la forte absorption dans cette gamme d'énergie.

La constante diélectrique statique  $\epsilon(\theta)$  suivant les trois directions cristallographiques, obtenue à partir de la partie réelle, a donné les valeurs : 3.72 pour [100], 3.69 pour [010] et 3.54 pour [001], respectivement. La valeur moyenne de  $\epsilon(\theta)$  est de 3.65. Ces résultats confirment clairement l'anisotropie des propriétés optiques de la pérovskite  $\text{GdRuO}_3$ . Le rapport  $[\epsilon_1^{yy}(0) / \epsilon_1^{zz}(0)]$  est égal à 1,042. Cette valeur représente l'estimation du degré d'anisotropie. À partir de la limite de fréquence zéro, la constante diélectrique statique  $\epsilon(\theta)$  commence à accroître pour atteindre la valeur maximale de 6.09 à 5.05 eV pour la direction [100], 6.06 à 4.61 eV pour la direction [010] et 5.69 à 5.26 eV pour la direction [001].

La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  (**Fig.III.2.17.1.b<sub>1</sub>**) de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  dans la phase orthorhombique pour la concentration  $x=0.875$  renferme tout comme la partie réelle uniquement des valeurs positives. Cela nous mène à confirmer que notre alliage est un isolant de *Mott*. Il est très absorbant et pas du tout transparent.

La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  via **Fig.III.2.17.1.b<sub>2</sub>** est capable de nous renseigner sur le comportement d'absorption du composé  $\text{GdRuO}_3$ . Le seuil d'énergie de la fonction diélectrique est à 3.5355 eV, c'est exactement la valeur du gap de structure de bande calculé avec  $\text{mBJ}+U+\text{SOC}$ . Cette approximation est très intéressante car elle fournit des gaps de bande d'énergie correctes pour les semi-conducteurs magnétiques. La partie imaginaire confirme également que  $\text{GdRuO}_3$  est anisotrope. Les valeurs 7.5, 9.3 et 9.5 eV pour les directions [100], [010] et [001], représentent respectivement les pics d'absorption maximum. On peut également constater que notre composé est totalement transparent dans la gamme du visible [0 à 3.5 eV] et [15 à 30 eV] par contre dans la gamme d'énergie [3.5 à 15 eV], on peut constater la présence de forts pics d'absorption.

Le spectre du coefficient d'absorption de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  dans la phase orthorhombique pour la concentration  $x=0.875$  est représenté sur **Fig.III.2.17.2.c<sub>1</sub>**. A partir de zéro, Il commence à accroître proportionnellement à l'énergie du photon incident suivant les trois directions cristallographiques [100], [010] et [001] le long des 3 axes principaux tout en enregistrant quelques pics du spectre dont les plus importants sont à : 27.89 eV pour [100], 26.86 eV pour [010] et 26.23 eV pour [001]. Les pics observés dans le spectre sont liés aux transitions d'électrons de la bande de conduction vers la bande de valence. On peut conclure que notre alliage est un matériau hautement absorbant pour les trois directions cristallographiques.

La **figure III.2.17.2.c'<sub>1</sub>** montre que dans le spectre visible, l'absorption maximale enregistrée pour la concentration  $x=0.875$  correspond aux valeurs  $28 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $22.44 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  et  $22.44 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  respectivement suivant les trois directions

cristallographiques [100], [010] et [001] le long des 3 axes principaux. Ces valeurs correspondent à  $\lambda = 400$  nm. On constate que notre alliage voit son absorption diminuer quand la longueur d'onde augmente pour se stabiliser au voisinage de  $10 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  à la fin du spectre visible.

En ce qui concerne l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  dans la phase orthorhombique pour la concentration  $x=1$  (dans ce cas on retombe sur le composé parent  $\text{GdRuO}_3$ ). Il est clair qu'il présente un caractère anisotrope pour les propriétés optiques dans les trois directions cristallographiques [100], [010] et [001].

La **figure III.2.17.2.c<sub>2</sub>** montre que  $\text{GdRuO}_3$  ne peut pas absorber la lumière en dessous de la valeur du gap de bande d'énergie (1.57 eV) alors qu'au-delà de cette valeur, son absorption augmente rapidement, cela nous fait dire que notre composé est un matériau hautement absorbant.

La **figure III.2.17.2.c'<sub>2</sub>** montre que dans le spectre visible, l'absorption de notre alliage est quasiment nulle pour la concentration  $x=1$  suivant les trois directions cristallographiques [100], [010] et [001] le long des 3 axes principaux.

Le coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  de  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  dans la phase orthorhombique pour la concentration  $x=0.875$  est représenté par **Fig.III.2.17.3.d<sub>1</sub>**. Les valeurs de la réflectivité pour une fréquence nulle sont de 5.8 % pour les trois directions [100], [010] et [001] le long des 3 axes principaux. Les valeurs minimales de la réflectivité sont localisées à 21.99 eV, 25.64 eV et 25.64 eV correspondant à 0.03%, 0.03% et 0.03% pour respectivement les trois directions. On peut aussi remarquer que dans la région à basse énergie (0 à 1.55 eV), la réflectivité diminue quand l'énergie lumineuse incidente augmente, par contre dans la gamme de haute énergie, la réflectivité augmente.

Les valeurs maximales et minimales du coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  dans le spectre visible pour la concentration  $x=0.875$  (**Fig.III.2.17.3.d<sub>1</sub>'**) sont respectivement (18.44%, 16.26%, 18.18%) et (16.85%, 14.74%, 12.66%) pour les trois directions cristallographiques [100], [010] et [001] le long des 3 axes principaux.

D'autre part, pour la concentration  $x=1$ , **Fig.III.2.17.3.d<sub>2</sub>** donnant le coefficient de réflectivité  $R(\omega)$ , indique que les valeurs de la réflectivité pour une fréquence nulle sont respectivement 10%, 10% et 9% pour les directions [100], [010] et [001].

La valeur minimale de la réflectivité est localisée à 21,25 eV correspondant à 0% pour les 3 directions tandis que la valeur maximale se trouvent à 15.63 eV correspondant à 81%

pour la direction [100], 15.06 eV à 76% pour la direction [010] et 15.57 eV à 77% pour la direction [001].

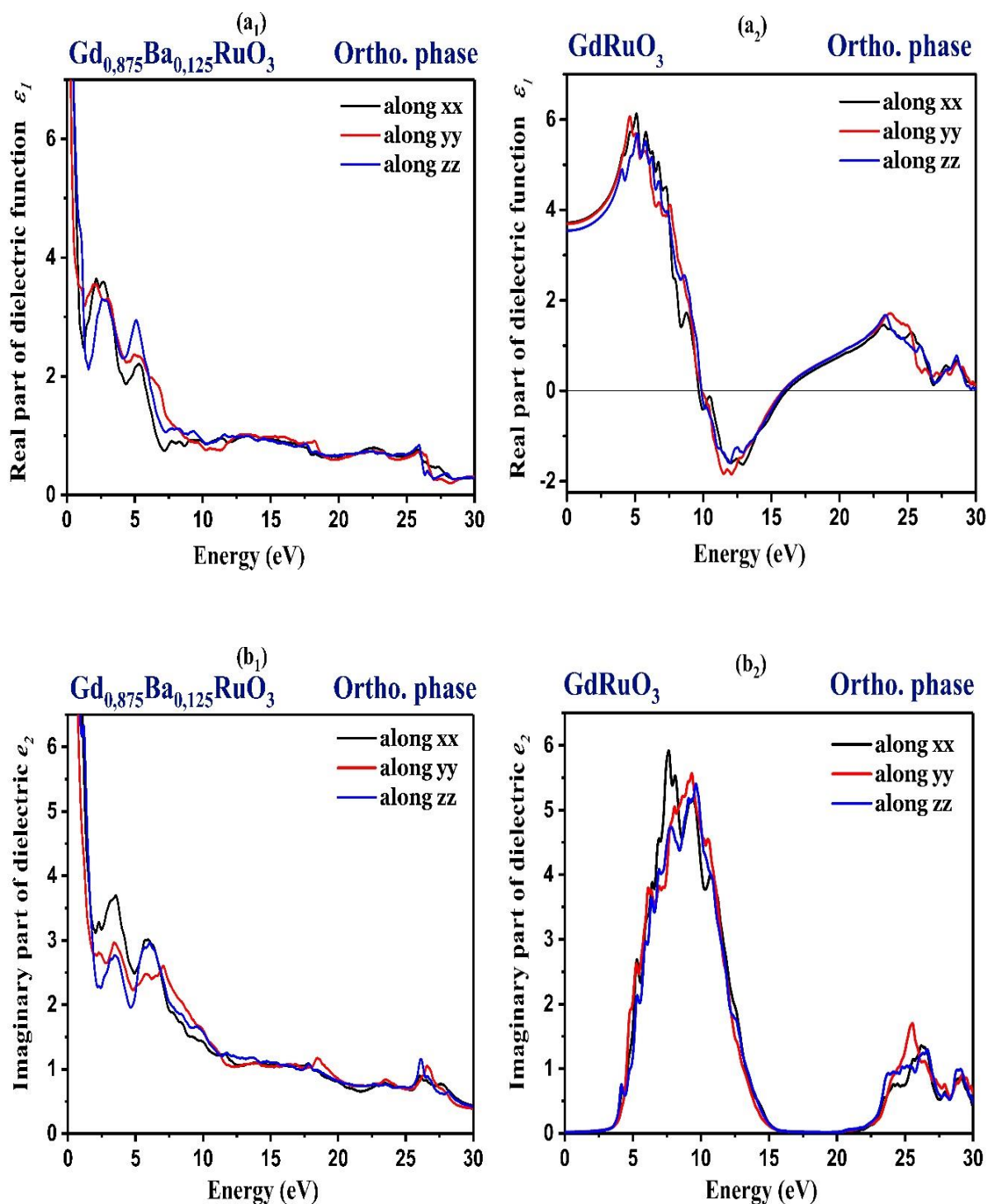
Dans le spectre visible pour la concentration  $x=1$  (**Fig.III.2.17.3.d2'**), les valeurs maximales et minimales du coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  sont respectivement (12.26%, 12.26%, 11.43%) et (10.5%, 10.5%, 9.86%) pour les trois directions cristallographiques [100], [010] et [001] le long des 3 axes principaux.

Sur **Fig.III.2.17.4.e1**, on peut lire les valeurs de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  dans la phase orthorhombique pour la concentration  $x=0.875$  pour les trois directions cristallographiques [100], [010] et [001] le long des 3 axes principaux de l'énergie du photon. L'indice de réfraction statique  $n(0)$  atteint les valeurs 5.60, 6.97 et 6.99 pour respectivement les mêmes directions. Ces valeurs élevées affirment que cet alliage est isolant de *Mott* pour les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Remarquons que lorsque l'énergie lumineuse incidente augmente,  $n(\omega)$  passe à une valeur inférieure. Enfin, on peut souligner que l'indice de réfraction  $n(\omega)$  est un bon indicateur de la vitesse de phase de l'onde électromagnétique.

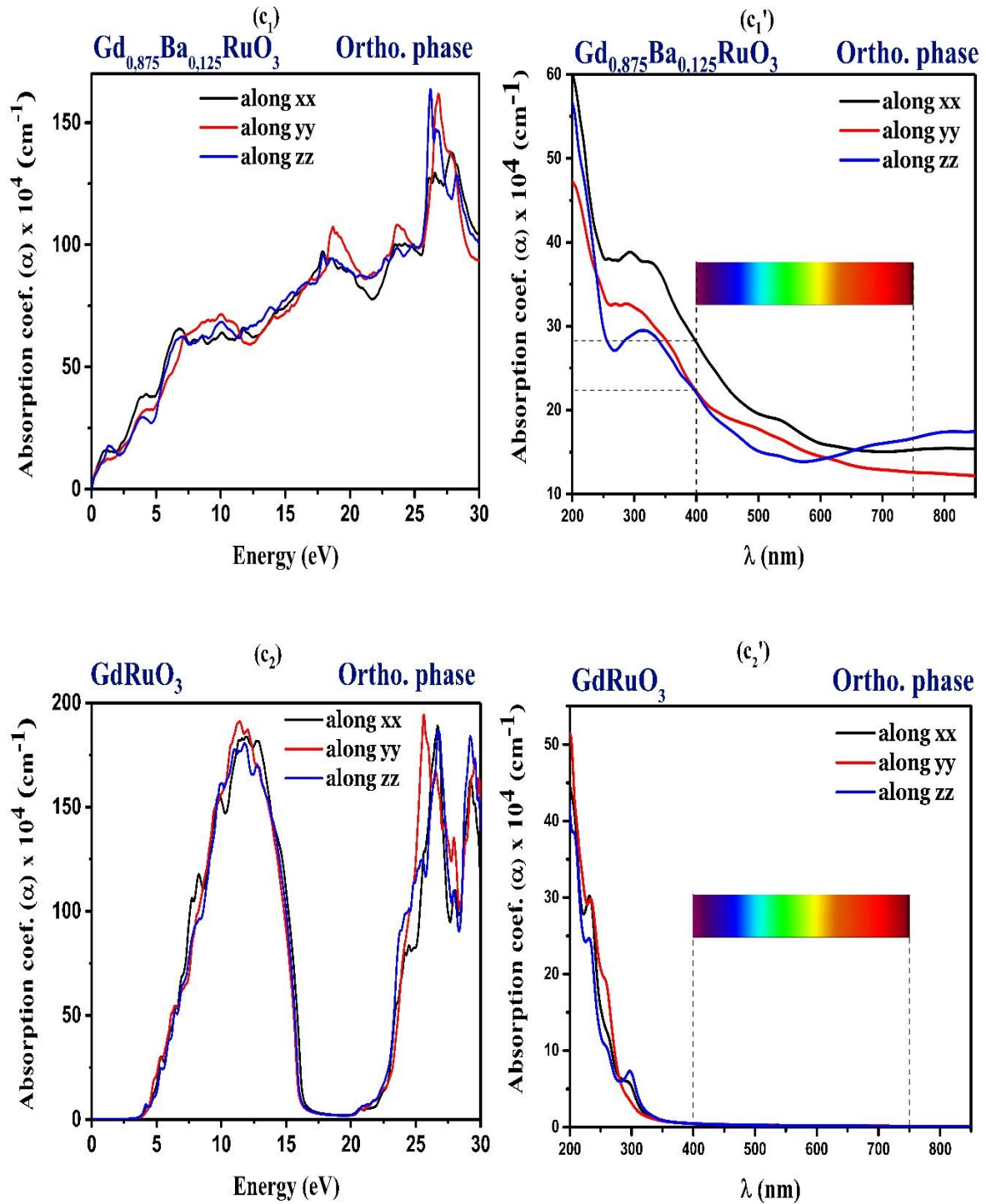
**Fig.III.2.17.4.e1'** représente l'indice de réfraction  $n(\omega)$  de  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  pour  $x=0.875$  dans le spectre visible. Les valeurs maximales et minimales de cet indice obtenues, sont respectivement (2.06, 2.00, 1.92) et (1.95, 1.93, 1.73) pour les trois directions cristallographiques [100], [010] et [001] le long des 3 axes principaux.

Sur **Fig.III.2.17.4.e2**, on peut trouver les valeurs de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  qui atteignent la valeur maximale de 2.5 à 5.14 eV le long des axes xx de l'énergie du photon. L'indice de réfraction statique  $n(0)$  atteint les valeurs 1.93, 1.93 et 1.88 respectivement pour les directions [100], [010] et [001]. La valeur moyenne de  $n(0)$  obtenue est de 1.91. A partir de la partie réelle de la fonction diélectrique, on peut aussi obtenir la valeur de l'indice de réfraction statique en utilisant la relation  $n(0) = [\epsilon_1(0)]^{1/2} = (3.65)^{1/2} = 1.91$  : même valeur obtenue à partir de **Fig.III.2.17.1.a2**.

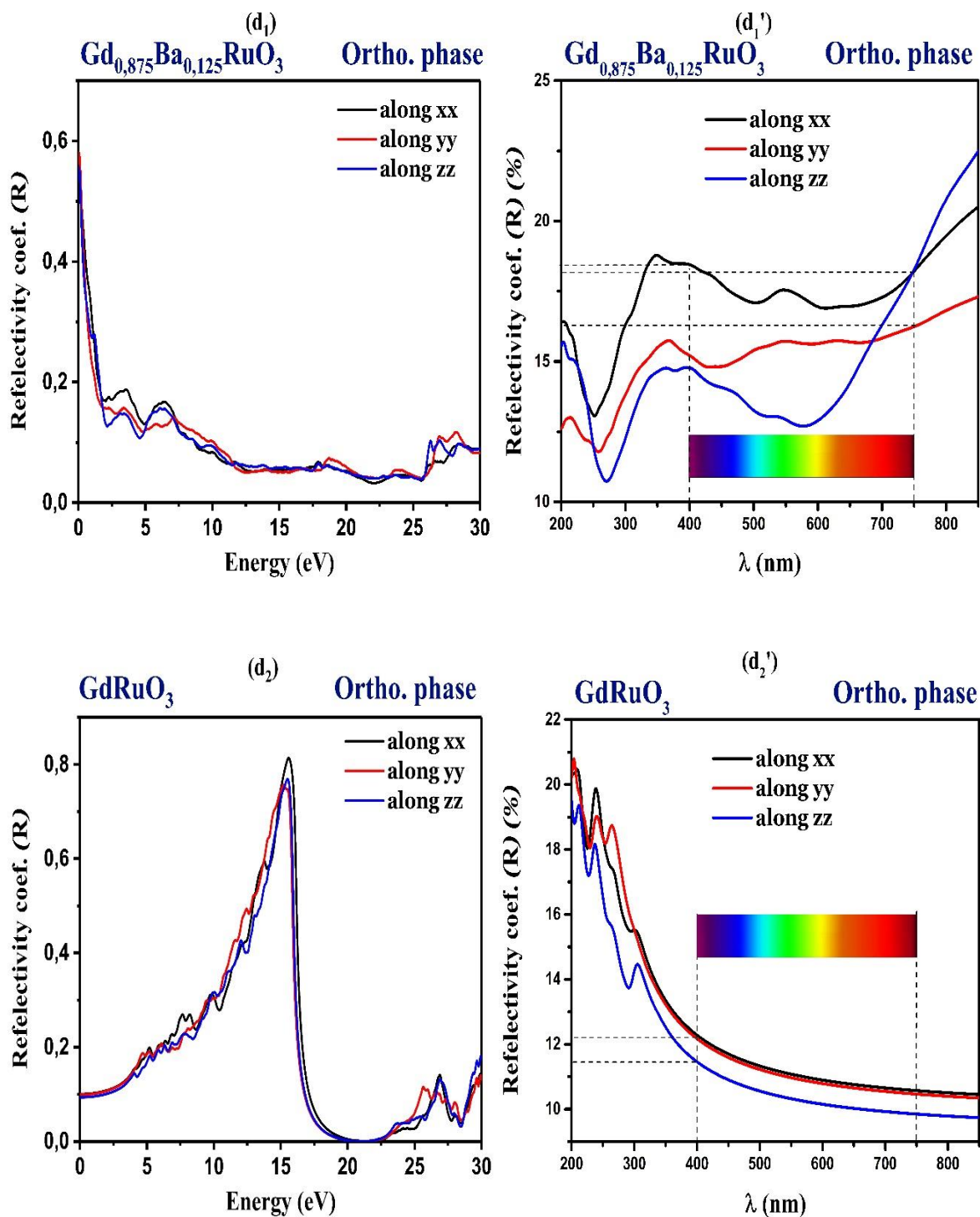
L'indice de réfraction  $n(\omega)$  de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  dans le spectre visible pour la concentration  $x=1$  est représenté par **Fig.III.2.17.4.e2'**. Les valeurs maximales et minimales de cet indice obtenues, sont respectivement (2.06, 2.06, 2.02) et (1.95, 1.95, 1.91) pour les trois directions cristallographiques [100], [010] et [001] le long des 3 axes principaux.



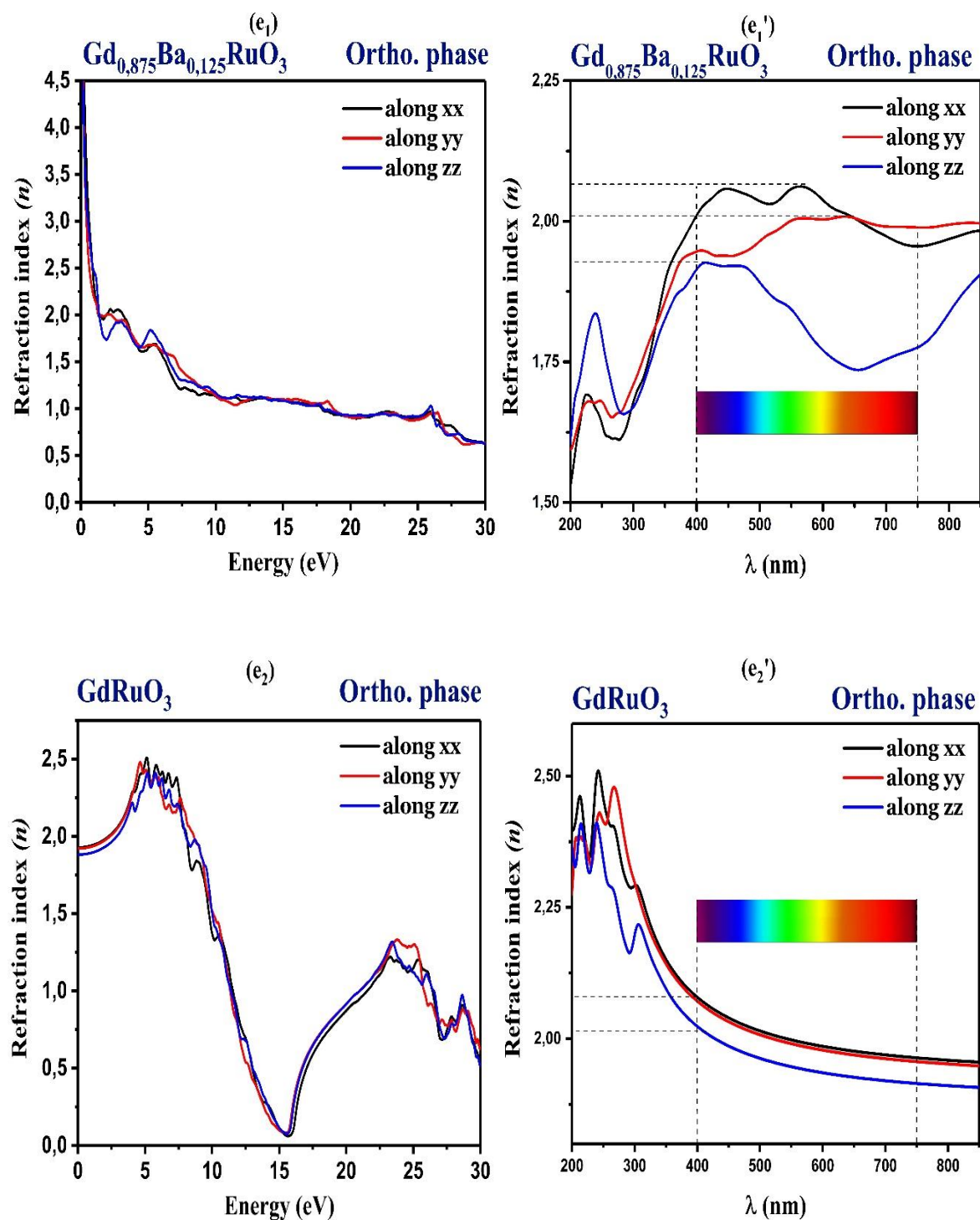
**Fig.III.2.17.1.** Propriétés optiques de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  dans la phase orthorhombique calculées avec le formalisme GGA+ $U$ +SOC le long des 3 axes principaux : (a<sub>1</sub>) partie réelle  $\epsilon_1$  correspondant à  $x=0.875$ , (a<sub>2</sub>) partie réelle  $\epsilon_1$  correspondant à  $x=1$ , (b<sub>1</sub>) partie imaginaire  $\epsilon_2$  correspondant à  $x=0.875$  et (b<sub>2</sub>) partie imaginaire  $\epsilon_2$  correspondant à  $x=1$ .



**Fig.III.2.17.2.** Propriétés optiques de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  dans la phase orthorhombique calculées avec le formalisme  $GGA+U+SOC$  le long des 3 axes principaux :  $(c_1)$  coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de  $E$  (eV) correspondant à  $x=0.875$ ,  $(c'_1)$  coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de  $\lambda$  (nm) correspondant à  $x=0.875$ ,  $(c_2)$  coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de  $E$  (eV) correspondant à  $x=1$  et  $(c'_2)$  coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de  $\lambda$  (nm) correspondant à  $x=1$ .



**Fig.III.2.17.3.** Propriétés optiques de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  dans la phase orthorhombique calculées avec le formalisme GGA+ $U$ +SOC le long des 3 axes principaux : (d<sub>1</sub>) coefficient de réflectivité  $R$  en fonction de  $E$  (eV) correspondant à  $x=0.875$ , (d<sub>1</sub>') coefficient de réflectivité  $R$  en fonction de  $\lambda$  (nm) correspondant à  $x=0.875$ , (d<sub>2</sub>) coefficient de réflectivité  $R$  en fonction de  $E$  (eV) correspondant à  $x=1$  et (d<sub>2</sub>') coefficient de réflectivité  $R$  en fonction de  $\lambda$  (nm) correspondant à  $x=1$ .



**Fig.III.2.17.4.** Propriétés optiques de l'alliage  $Gd_xBa_{1-x}RuO_3$  dans la phase orthorhombique calculées avec le formalisme GGA+ $U$ +SOC le long des 3 axes principaux : ( $e_1$ ) indice de réfraction  $n$  en fonction de  $E$  (eV) correspondant à  $x=0.875$ , ( $e_1'$ ) indice de réfraction  $n$  en fonction de  $\lambda$  (nm) correspondant à  $x=0.875$ , ( $e_2$ ) indice de réfraction  $n$  en fonction de  $E$  (eV) correspondant à  $x=1$  et ( $e_2'$ ) indice de réfraction  $n$  en fonction de  $\lambda$  (nm) correspondant à  $x=1$ .

## Références bibliographiques

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, G. K. H. Madsen, personal communication (2017).
- [2] S.-T. HONG and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 128, 251 (1997).
- [3] J. G. Zhao, L. X. Yang, Y. Yu, F. Y. Li, R. C. Yu, Z. Fang, L. C. Chen, and C. Q. Jin, *J. Solid State Chem.* 180, 2816 (2007).
- [4] T. Ogawa and H. Sato, *J. Alloys Compd.* 383, 313 (2004).
- [5] C. Felser and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* 61, 10005 (2000).
- [6] D.-M. Han, X.-J. Liu, S.-H. Lv, H.-P. Li, and J. Meng, *Phys. B Condens. Matter* 405, 3117 (2010).
- [7] J. G. Zhao, L. X. Yang, Y. Yu, F. Y. Li, R. C. Yu, and C. Q. Jin, *J. Solid State Chem.* 181, 1767 (2008).
- [8] T. W. Noh, Y. S. Lee, J. S. Lee, K. W. Kim, J. Yu, G. Cao, J. E. Crow, M. K. Lee, and C. B. Eom, *Phys. C Supercond. Its Appl.* 364–365, 480 (2001).
- [9] Y. S. Lee, J. S. Lee, T. W. Noh, D. Y. Byun, K. S. Yoo, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* 67, 113101 (2003).
- [10] C.-Q. Jin, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, Q. Q. Liu, J. G. Zhao, L. X. Yang, Y. Yu, R. C. Yu, T. Katsura, A. Shatskiy, and E. Ito, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 105, 7115 (2008).
- [11] A. L. Sinclair, *High Pressure Synthesis and Study of Ternary Ruthenates*, University of Edinburgh, 2013.
- [12] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [14] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [15] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44, 943 (1991).
- [16] G. K. H. Madsen and P. Novák, *Europhys. Lett.* 69, 777 (2005).
- [17] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 82, 205102 (2010).
- [18] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 85, 155109 (2012).
- [19] S. W. Fan, L. J. Ding, Z. L. Wang, and K. L. Yao, *Appl. Phys. Lett.* 102, 022404 (2013).
- [20] A. Ghosh, R. Thangavel, and M. Rajagopalan, *J. Mater. Sci.* 50, 1710 (2015).
- [21] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16, 1748 (1977).
- [22] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49, 16223 (1994).
- [23] J. P. Perdew, P. Ziesche, H. Eschrig, Eds., *Akademie Verlag:Berlin*, 11 (1991).
- [24] R. D. Shannon and IUCr, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32, 751 (1976).
- [25] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30, 244 (1944).
- [26] L. Abbes and H. Noura, *Results Phys.* 5, 38 (2015).
- [27] B. Amin, R. Khenata, A. Bouhemadou, I. Ahmad and M. Maqbool, *Phys. B Condens. Matter* 407, 2588 (2012).
- [28] F. (Frederick) Wooten, *Optical Properties of Solids*. (Academic Press, 1972).
- [29] P. Nozières and D. Pines, *Phys. Rev.* 113, 1254 (1959).
- [30] A. Labdelli, A. Boukortt, S. Meskine, H. Abbassa and A. Zaoui, *Int. J. Comput. Mater. Sci. Eng.* S2047684118500185 (2018).

- [31] A. Labdelli, S. Meskine, A. Boukortt and R. Khenata, *J. New Technol. Mater.* 08, 126 (2018).
- [32] N. A. Zarkevich, T. L. Tan, and D. D. Johnson, *Phys. Rev. B* 75, 104203 (2007).
- [33] A. Yakoubi, O. Baraka, and B. Bouhafs, *Results Phys.* 2, 58 (2012).
- [34] Z. Zeng, F. Calle-Vallejo, M. B. Mogensen, and J. Rossmeisl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 7526 (2013).
- [35] D. P. Rai, A. Shankar, S. Sandeep, M. P. Ghimire, R. Khenata, and R. K. Thapa, *RSC Adv.* 6, 13358 (2016).

## Conclusion générale

Cette thèse nous a permis de mieux appréhender les aspects structuraux, optoélectroniques et magnétiques de 3 matériaux perovskites oxydes à base de ruthénium :  $\text{BaRuO}_3$ ,  $\text{GdRuO}_3$  et leur alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  dans le formalisme  $\text{GGA}+U+\text{SOC}$  en utilisant la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K, basée sur théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T). Les résultats obtenus sont avérés en bon accord avec le peu de résultats théoriques ou expérimentaux disponibles.

Ce qu'on peut conclure à partir de nos travaux effectués au cours de cette thèse dont la majorité est prédictif est que :

Les propriétés structurales étudiées dans les 4 configurations magnétiques (A-AFM, C-AFM, G-AFM et FM) en utilisant l'approche GGA, nous ont révélé que les composés  $\text{BaRuO}_3$  et  $\text{GdRuO}_3$  sont stables respectivement dans les structures ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique de A-type (A-AFM) au moment où l'approximation  $\text{GGA}+U+\text{SOC}$  indiquait une stabilité structurale de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  entre la structure cubique ferromagnétique (FM) et la structure orthorhombique antiferromagnétique (AFM) de A-type. L'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  a subi donc une transition entre une phase cubique et une autre orthorhombique. De plus les valeurs des résultats de l'énergie de formation  $\Delta E_f(\text{Ryd})$  de cet alliage se sont trouvées négatives, cela confirme sa stabilité.

Les résultats des moments magnétiques des composés  $\text{BaRuO}_3$  et  $\text{GdRuO}_3$  en utilisant respectivement les approximations  $\text{GGA}+U$  ( $U = 6\text{eV}$ ) et  $\text{mBJ}+U+\text{SOC}$  ( $U = 6\text{eV}$ ) ont montré que le magnétisme dans ces 2 matériaux est dû exclusivement à l'élément Ru pour le premier et à l'élément Gd pour le second par contre, il est dû à l'ensemble des 2 éléments Gd et Ru dans le cas de l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  quand l'approximation  $\text{GGA}+U+\text{SOC}$  ( $U = 6\text{eV}$ ) a été utilisée. Il faut signaler que le moment magnétique total de cet alliage croît linéairement avec les concentrations « x » dans la phase cubique et reste nul dans la phase orthorhombique.

Les structures de bandes calculées à l'aide des approches  $\text{GGA}+U$  et  $\text{mBJ}+U+\text{SOC}$  ont fourni aux composés  $\text{BaRuO}_3$  et  $\text{GdRuO}_3$ , un comportement demi-métallique (*half-metallic*) pour le premier et semi-conducteur pour le second par contre l'approche  $\text{GGA}+U+\text{SOC}$  a fourni à l'alliage  $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{RuO}_3$  un comportement demi-métallique (*half-metallic*) dans la phase cubique, et un comportement d'un isolant de *Mott* d'une part, et semi-conducteur d'autre part dans la phase orthorhombique.

Les calculs des densités d'état (DOS) totale et partielle donnés par les approches GGA+*U* et mBJ+*U*+SOC ont affirmé que la contribution de l'élément Ru via ses états 3*d*-Ru est la plus dominante par rapport aux états 2*p*-O et 3*d*-Ba pour BaRuO<sub>3</sub> et les contributions des éléments Gd et de Ru sont les plus importantes à travers les états *f*-Gd et *d*-Ru pour GdRuO<sub>3</sub>. En ce qui concerne l'alliage Gd<sub>*x*</sub>Ba<sub>1-*x*</sub>RuO<sub>3</sub>, la contribution la plus efficace émanaient des états 3*d*-Gd, 4*f*-Gd, 3*d*-Ru et 2*p*-O dans les 2 phases cubique et orthorhombique en utilisant l'approche GGA+*U*+SOC.

La densité de charge plotée par les deux approches GGA+*U* et mBJ+*U*+SOC a montré la présence de 2 types de liaisons chimiques qui dominent les 2 oxydes BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub> : la liaison Ba-O de nature ionique et les liaisons Ru-O et Gd-O de caractère covalent. Elle a montré aussi à travers GGA+*U*+SOC, la présence de 3 types de liaisons chimiques dominant notre alliage dans la phase cubique : la liaison Ba-O de nature ionique, les liaisons Ru-O et Gd-O sont tantôt de caractère covalent, tantôt de caractère mixte « covalent-ionique ». Dans la phase orthorhombique, les liaisons chimiques établies entre les atomes Gd-O et Ba-O sont covalentes d'une part et d'autre part Gd-O est de nature ionique.

Les propriétés optiques des composés BaRuO<sub>3</sub> et GdRuO<sub>3</sub> via respectivement les approches GGA+*U* et mBJ+*U*+SOC ont montré que ces composés sont quasiment transparents et ne réfléchissent que très peu de lumière dans la gamme du visible. Pour l'alliage Gd<sub>*x*</sub>Ba<sub>1-*x*</sub>RuO<sub>3</sub> via l'approximation GGA+*U*+SOC dans la gamme du visible, les propriétés optiques ont montré que notre composé est quasiment transparent. Il réfléchit le (1/5) de la lumière qu'il reçoit. Une partie de cette lumière est donc réfractée. Notre alliage est hautement absorbant dans la gamme des UV pour les 3 concentrations dans les phases cubique et orthorhombique. Il faut signaler que les résultats optimaux obtenus aux alentours de la concentration  $x=0.875$ .

Vu les propriétés électroniques et optiques très intéressantes, notre alliage pérovskite Gd<sub>*x*</sub>Ba<sub>1-*x*</sub>RuO<sub>3</sub> pourra être utilisé dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques.

De futurs travaux sont envisageables pour compléter ce travail comme les propriétés thermoélectriques ou encore les propriétés thermodynamiques.