

لجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار ثليجي بالأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



Faculté des Sciences

Département : Sciences de la Matière

### *Mémoire de Master*

**Domaine :** Sciences de la matière

**Filière :** Physique

**Option :** Physique des matériaux

**Présenté par**

BEN KHALIFA Djouhaina

**THEME**

---

## **Etude théorique sur la phase orthorhombique du composé $\text{LaCrO}_3$**

---

Soutenance publique devant le Jury compose de :

Mr. KHENCHOUL.S	M.C.A	Président
Mr. CHERIET. A	M.A.A	Examineur
Mr. LAGOUN. B	M.C.A	Encadreur
Melle. KORIBA. I	E.D	Co-Encadreur

**Année universitaire 2019/2020**

## Dédicace

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mon père, qui m'a soutenue durant toutes les années des études,  
et qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir*

*A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, Qui s'est  
sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère.*

*A mes frères et mes sœurs,*

*A toute ma famille,*

*A B. Lagoun et I. Koriba et tous mes amis.*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient  
toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon  
chemin d'études, à tous mes collègues d'étude.*

*Et à tous ceux qui portent mon cœur et qui n'ont pas écrit ma  
plume pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.*

*A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science.*

*Tous ceux qui me sont chers...*

*Djouhaina*

## Remerciements

---



## Remerciements

Louange à Dieu le clément qui a éclairé mon chemin vers le savoir, qui m'a donné la volonté, la santé et la chance de poursuivre et de terminer mon travail dans des bonnes conditions.

J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon encadreur **Mr. LAQDUN Brahim** qui m'a proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant et qui m'a dirigé et encadré durant ce travail. Sa disponibilité permanente, son aide et ses compétences ont été d'un grand secours et soutien.

Mes remerciements les plus sincères vont à **Mlle. KORIBA Imare**, mon Co-encadrant, pour ses conseils, sa disponibilité et son soutien qui furent précieux et son encouragement m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

J'aussi remercie les membres du jury **KHACHOUL Salah** et **CHERIET Abderrahmane** d'avoir accepté d'évaluer ce travail, Mes remerciements s'adressent aussi à mes enseignants du Département de sciences matière. Enfin, un grand merci à ma mère et mes parents et toute ma famille et tous mes collègues et tous mes amis pour leur encouragement constant et le soutien morale qu'ils m'ont assurés depuis le début de ce travail.

# Sommaire

---

Liste des figures.....	VI
Liste des tableaux.....	VIII
Introduction générale.....	1

## *Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>*

I. Introduction .....	04
II. Description de la structure de la pérovskite idéale.....	05
III. Critère de stabilité de la structure.....	07
III.1. Facteur de tolérance.....	07
III.2. L'électro-neutralité.....	07
III.3. Le caractère ionique des liaisons.....	08
IV. Les Structures des pérovskites.....	08
IV.1. Pérovskite orthorhombique.....	09
IV.2. Pérovskite rhomboédrique.....	09
IV.3. Pérovskite hexagonal.....	10
IV.4. Pérovskite Tétraogonale.....	11
IV.5. Polymorphisme.....	12
V. Classes et applications des oxydes pérovskites.....	12
V.1. Les oxydes magnétiques.....	12
V.2. Les oxydes ferroélectriques.....	12
V.3. Les oxydes supraconducteurs.....	13
V.4. Les oxydes piézoélectriques.....	13
V.5. Les oxydes pyroélectriques.....	13
V.6. Les oxydes électro-optiques.....	13
VI. Propriétés physico-chimiques des pérovskites.....	14
VI.1. Propriétés magnétiques.....	14
VI.1.1.1. Le moment magnétique.....	14
VI.1.1.2. Les différentes formes de magnétisme.....	14
VI.2. Structure électronique.....	17
VII. Les pérovskites à base de lanthane LaMO <sub>3</sub> .....	19
VII.1. Structure cristalline.....	20
VII.2. Transitions de phases de LaCrO <sub>3</sub> .....	22
VIII. Applications potentielles.....	23
IX. Référence.....	24



## *Chapitre II : Le cadre théorique*

I. Introduction.....	27
II. Outils théoriques.....	28
II.1. L'hamiltonien du système.....	28
II.2. Unités atomiques.....	28
II.3. Approximations fondamentales.....	29
II.3.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	29
II.3.1.2. Approximation de Hartree.....	30
II.3.1.3. Approximation de Hartree-Fock.....	31
II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	33
II.5. Équations de Kohn et Sham.....	35
II.5.1.1. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	36
II.5.1.1.1.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	37
II.5.1.1.1.2. L'Approximation du gradient généralisé (GGA).....	37
II.6. La méthode DFT + U.....	38
II.7. Le potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ).....	39
II.8. Résolutions des équations de Kohn et Sham.....	40
II.9. La Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	42
II.10. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).....	45
II.11. Le code Wien2k.....	46
III. Référence.....	48

## *Chapitre III : Résultats ET Discussion*

I. Introduction .....	50
II. Détails de calcul.....	50
II.1. Structure cristallographique .....	52
II.1.1. Propriétés structurales.....	56
II.1.2. Propriétés électroniques.....	56
II.1.3. Propriétés magnétiques.....	63
III. Référence.....	64
IV. Conclusion générale .....	65
V. Perspective.....	66
VI. Résumé	



## Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau

### LaCrO<sub>3</sub>

<b>Figure II.1:</b> Maille élémentaire de la structure d'une pérovskite ABO <sub>3</sub> (a) : Le sommet du cube est occupé par A ; (b) : Le centre du cube est occupé par B.	5
<b>Figure II.2:</b> Structure pérovskite.	6
<b>Figure III.3:</b> Les deux variables A et B de la composition d'une structure pérovskite ABO <sub>3</sub> .	8
<b>Figure IV.4:</b> représentée est La structure rhomboédrique LaCrO <sub>3</sub> .	9
<b>Figure IV.5:</b> représentée La structure rhomboédrique RCrO <sub>3</sub> (R=La, Y....)	10
<b>Figure IV.6:</b> Cellule unitaire d'une pérovskite hexagonale (P6 <sub>3</sub> /mmc).	11
<b>Figure IV.7:</b> Maille élémentaire d'une pérovskite Tétraogonale (I4/mcm-140).	11
<b>Figure IV.8 :</b> Les changements cristallographiques de l'oxyde BaTiO <sub>3</sub> .	12
<b>Figure VI .9:</b> Paramagnétisme des atomes libres.	15
<b>FigureVI.10:</b> Ferromagnétisme.	16
<b>Figures VI.11:</b> Antiferromagnétisme.	16
<b>Figures VI.12:</b> Représentation schématique de l'effet Jahn-Teller.	18
<b>Figures VI.13:</b> Bandes-Gap schématiques des matériaux solides.	19
<b>Figures VII.14:</b> représente la structure de la maille orthorhombique LaCrO <sub>3</sub>	20
<b>Figures VII.15:</b> représente la structure de la maille rhomboédrique.	21
<b>Figures VII.16:</b> représente la structure de la maille cubique.	21
<b>Figures VII.17:</b> Transition de phase de structure LaCrO <sub>3</sub>	22

## Chapitre II : Le cadre théorique

<b>FigureII.1:</b> passage d'un problème à (Mnoyoux+N électron) à un problème à un électron	30
<b>Figure II.2:</b> Modélisation d'un Système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants (Approche de KS).	35

## Listes de figures

<b>Figure II.3 :</b> Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité	42
<b>Figure II.4:</b> division d'une cellule unité en une région muffin tin et une région interstitielle	43

### *Chapitre III : Résultats ET Discussion*

<b>Figure II.1 :</b> représente la structure de la maille orthorhombique $\text{LaCrO}_3$	50
<b>Figure II.2:</b> La variation de l'énergie en fonction du volume la configuration AFM.	52
<b>Figure II.3 :</b> Les différentes configurations magnétiques (a) FM, (b) A-AFM, (c) C-AFM et(d) G-AFM	53
<b>Figure II.4:</b> Représentation graphique de la première Zone de Brillouin	55
<b>Figure II. 5 :</b> Structures de bande calculées de $\text{LaCrO}_3$ _GAFM en utilisant GGA+U	56
<b>Figure II. 6 :</b> Structures de bande calculées de $\text{LaCrO}_3$ _GAFM en utilisant TB- Mbj	56
<b>Figure II.7 :</b> Densité d'états Totale et Partielle des états de $\text{LaCrO}_3$ orthorhombique calculée par GGA+U pour les spins up et down dans la phase G-AFM	58
<b>Figure II.8 :</b> Densité d'états Totale et Partielle des états de $\text{LaCrO}_3$ orthorhombique calculée par TB-mBJ pour les spins up et down dans la phase G-AFM	59
<b>Figure II.9 :</b> La densité de charge de $\text{LaCrO}_3$ orthorhombique dans la configuration G-AFM calculée par GGA+U	60
<b>Figure II.10:</b> La densité de charge de $\text{LaCrO}_3$ orthorhombique dans la configuration Calculée par TB-mBJ	60



# Listes de tableaux

## Chapitre I: Etude bibliographique

<b>Tableau II.1</b> : Positions atomiques dans la pérovskite cubique	6
<b>Tableau III.2</b> : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance $t$	7
<b>Tableau VII.3</b> : Positions atomique de $\text{LaCrO}_3$ dans la maille cubique	22

## Chapitre II : Le cadre théorique

<b>Tableau II.1</b> : Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalent dans le système international (SI)	29
--	----

## Chapitre III : Résultats ET discussion

<b>Tableau II.1</b> : Positions atomiques de la maille orthorhombique $\text{LaCrO}_3$	50
<b>Tableau II.2</b> : Paramètres de réseau et les énergies totales des quatre arrangements de spin : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM-A, AFM-C et AFM-G)	52
<b>Tableau II.3</b> : Calcul du paramètre de réseau, des énergies de l'état fondamental ( $E_0$ ), du module de compressibilité $B_0$ et sa dérivée $B_0'$ du $\text{LaCrO}_3$ .	54
<b>Tableau II.4</b> : Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour $\text{LaCrO}_3$	57
<b>Tableau II.5</b> : Moment magnétique total ( $M_{\text{total}}$ ), local et interstitiel ( $M_{\text{int}}$ ) calculé pour le $\text{LaCrO}_3$ par l'approximation GGA+U.	61



# Introduction générale

---

## Introduction générale :

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

Les oxydes pérovskites de structure  $ABO_3$  où A est un alcalin ou un alcalin terreux et B est un métal de transition forment actuellement une nouvelle classe des matériaux prometteuse. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant les propriétés physiques recherchées pour des applications technologiques ciblées comme la Piles Combustible (**SOFC** : Solid Oxide Fuel Cell), la ferroélectricité, l'antiferromagnétisme, la semi-conductivité et les propriétés optiques [1]. L'objectif de notre travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'un composé de la famille  $LaMO_3$  (M : Cr, Fe, Mn,). Plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculés les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la matière. Nous avons utilisé la méthode ab-initio [2] qui permet de décrire les propriétés physico-chimiques à l'état fondamental. Elle donne des résultats fiables les comparants avec les mesures expérimentales.

Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode full de potentiel des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [3] est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2K [4], qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70.

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

# Introduction générale

---

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est composé de trois chapitres.

L'organisation des chapitres est comme suit :

- A. Le premier chapitre présente des généralités sur les matériaux pérovskites, leurs propriétés et le composé  $\text{LaCrO}_3$  ainsi que leur domaine d'application.
- B. Le deuxième chapitre expose les différentes méthodes utilisées au cours de ce travail, notamment les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques, magnétiques des pérovskites.
- C. Le troisième chapitre regroupe l'essentiel du travail, les principaux résultats obtenus et leurs interprétations

À la fin, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

# Introduction générale

---

## Référence :

- [1] T. Lantri, « Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite  $AMnO_3$  (A= Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [2] D. Singh, Plane Waves, pseudo potentiels and the LAPW method, 67 (1994).
- [3] W. kohn, L.J. Sham: Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna, University of technology, Austria, (2001).



# *Chapitre I : Généralités sur les pérovskites et le matériau $\text{LaMO}_3$*

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>

---

## I. Introduction :

Ce présent travail est focalisé sur la famille des oxydes pérovskites. Il est divisé en trois sections, dont la première présente l'origine de cette famille des oxydes, leur structure, leurs critères de stabilité et les classes des pérovskites. La deuxième présente quelques propriétés fonctionnelles des pérovskites, et dans la dernière, Les pérovskites à base de lanthane **LaMO<sub>3</sub>**, leur définition et structure cristallin. La structure pérovskite est l'une des structures les plus courantes dans les composés naturels de formule chimique générale **ABC<sub>3</sub>**. Aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique **ABC<sub>3</sub>**, où A étant le cation le plus grand, B le plus petit et C l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques bromure, iodure, sulfure ou hydrure. Le minéral naturel, oxyde de titane de calcium (**CaTiO<sub>3</sub>**) est la première structure pérovskite qui a été découvert dans les montagnes de l'Oural de la Russie en 1839 par *Allemand Gustave Rose*. Pour ensuite, le nommer pérovskite en l'honneur du minéralogiste *Lev Aleksevich Von Perovski* [1]. La pérovskite est un véritable matériau céramique avec une multitude d'applications couvrant la production d'énergie (technologie **SOFC** : Solid Oxide Fuel Cell: Piles Combustible à Oxyde électrolyte Solide) [2], la catalyse, la micro-électronique, les détecteurs infrarouges...etc.



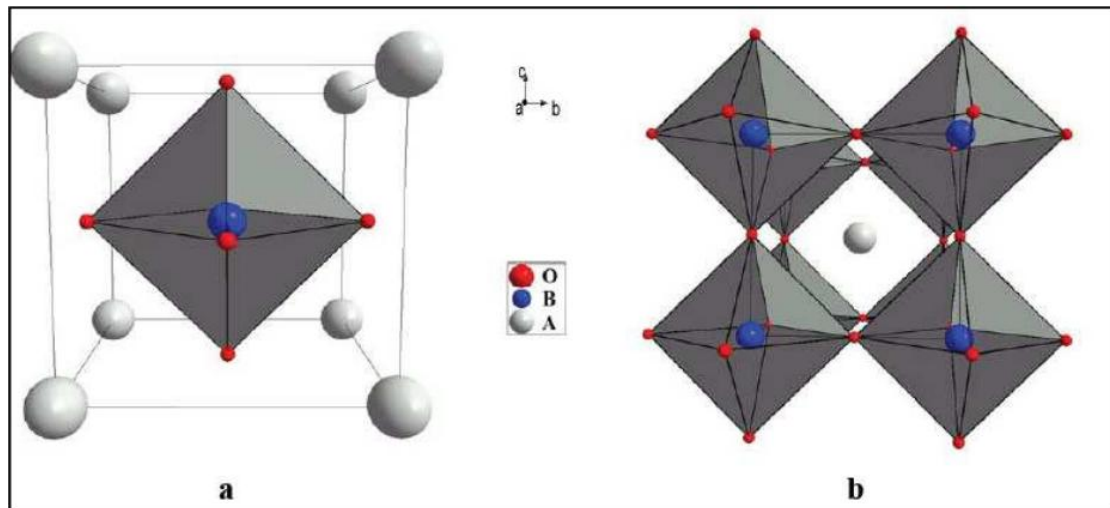
# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>

## II. Description de la structure de la pérovskite idéale:

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $ABO_3$ . Sa maille contient une seule molécule  $ABO_3$  où A représenté un cation alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : La, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de transition de rayon atomique plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Cr, Sn, W, Mn, Nb,...). O est l'ion oxygène.

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe d'espace  $Pm-3m$  (groupe spatial n° 221 dans les tables cristallographiques internationales) où [3]:

- ❖ Les atomes A occupent les sommets des cubes.
- ❖ Les atomes B occupent les centres des cubes.
- ❖ Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes.



*Figure II.1: Maille élémentaire de la structure d'une pérovskite  $ABO_3$  (a): Le sommet du cube est occupé par A; (b): Le sommet du cube est occupé par B*

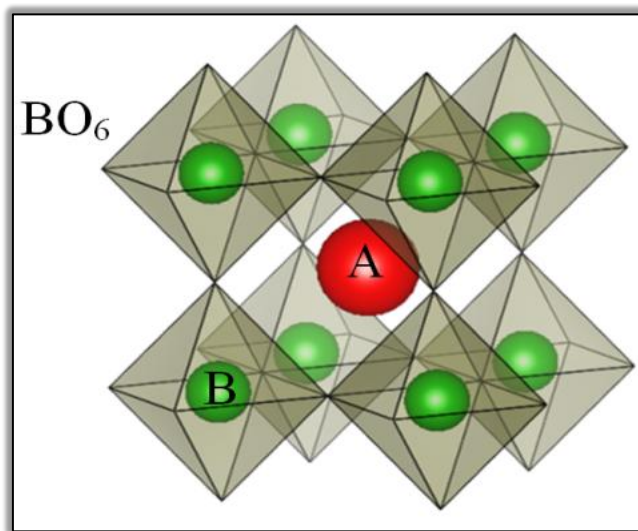
# Chapitre I : Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>

Atome	Positions
A	(0, 0, 0)
B	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )
O	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , 0) ( $\frac{1}{2}$ , 0, $\frac{1}{2}$ ) (0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )

**Tableau II.1 : Positions atomiques dans la pérovskite cubique [4].**

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube **Figure II.2 (b)**.

La maille pérovskite de plus haute symétrie est cubique. Les cations B, de coordination 6, forment avec les anions O, des octaèdres BO<sub>6</sub>, ceux-ci se touchent en leurs sommets formant un réseau tridimensionnel d'octaèdres.



**Figure II.2: Octaèdres de coordination pour la Structure pérovskite [5].**

## Les types pérovskite

On distingue généralement deux types pérovskites suivant l'occupation des sites A et B : Les pérovskites simples et Les pérovskites complexes .

- Les structures ABO<sub>3</sub> dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les **pérovskites simples** : PbTiO<sub>3</sub>, BaMnO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>NbO<sub>3</sub>, ... .
- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>

constituent les **pérovskites complexes** :  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ ,  $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ ,  $\text{PbCo}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_3$  [6].

### III. Critère de stabilité de la structure :

#### III.1. Facteur de tolérance :

La plupart des structures d'oxyde pérovskite ne sont pas cubiques parfaites. En raison de la différence de taille entre les cations A et B, la structure présente souvent des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques. Pour les composés pérovskites  $\text{ABO}_3$ , cette égalité n'est pas toujours respectée. En 1926, Victor Moritz Goldschmidt a proposé une idée sur la mesure de la stabilité structurale des pérovskites en fonction des distances interatomiques  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  par un facteur (dite par la suite facteur de tolérance) [7]

$$\frac{R_O + R_A}{\sqrt{2} \times (R_O + R_A)} = t \quad (5)$$

Les structures pérovskites dépendent du facteur  $t$ . Dans le cas idéal où  $t = 1$ , la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes :

$t < 0,75$	<b>Structure Perovskite</b>			$t > 1,06$
	$0,75 < t < 0,96$	$0,96 < t < 0,99$	$0,99 < t < 1,06$	
<b>Ilménite</b>	Orthorhombique	Rhomboédrique	Cubique	Hexagonal

**Tableau III.2: Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance  $t$ .**

#### III.2. L'électro-neutralité :

L'électro-neutralité de la structure est également un élément fondamental à prendre en considération, en effet, la somme des charges des cations A et B doit compenser la charge des anions d'oxygène. Cela aboutit à des distributions de charges telles que:  $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ ,  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ , ou  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ .

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau $\text{LaCrO}_3$

Figure III.3: Les deux variables A et B de la composition d'une structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  [8].

Le tableau périodique ci-dessous indique les sites de l'atome A (cercle) et de l'atome B (hexagone) pour les éléments correspondant à la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$ .

IA												0						
H											He							
II A												III A	IV A	V A	VIA	VII A		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
												Al	Si	P	S	Cl	Ar	
		III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII B		I B	II B								
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
K	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Rb	Sr		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Cs	Ba		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure III.3: Les deux variables A et B de la composition d'une structure pérovskite

$\text{ABO}_3$  [8].

### III.3. Le caractère ionique des liaisons :

La structure est d'autant plus stable thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation – anion est prononcé. Le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit par la formule suivante :

$$\chi = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (6)$$

Où  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés. La structure pérovskite est d'autant plus stable lorsque les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique [9].

### IV. Les Structures des pérovskites :

Pas mal d'études ont été en mesure de déterminer plus précisément d'autres structures des pérovskites qui peuvent ensuite être utilisés comme base d'application technologiques.

Parmi ces structures, on trouve ; pérovskite orthorhombique, rhomboédrique, tétraédrique ou même hexagonale, ...

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau $\text{LaCrO}_3$

## IV.1. Pérovskite orthorhombique :

Dans la littérature on trouve des matériaux présentant la structure déformée orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pnma$  (62) [10] (ou  $Pbnm$  [11]) à température ambiante, caractérisée par des paramètres de maille ( $a \neq b \neq c$ ) et ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) La structure rhomboédrique est représentée sur la **figure IV.4**. Dans cette structure les octaèdres de  $\text{BO}_6$  sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre  $\text{AO}_{12}$  est sévèrement distordu, montrant des coordinations 12. Parmi les exemples les plus connus qui cristallisent dans cette structure :  $\text{YFeO}_3$  ( $Pbnm$ ) avec  $a=5.2819 \text{ \AA}$ ,  $b=5.5957 \text{ \AA}$  et  $c=7.6046$  [12],  $\text{ErFeO}_3$  ( $Pbnm$ ) avec  $a=5.263 \text{ \AA}$ ,  $b=5.582 \text{ \AA}$  et  $c=7.591 \text{ \AA}$  [13],  $\text{LnMnO}_3$ .....

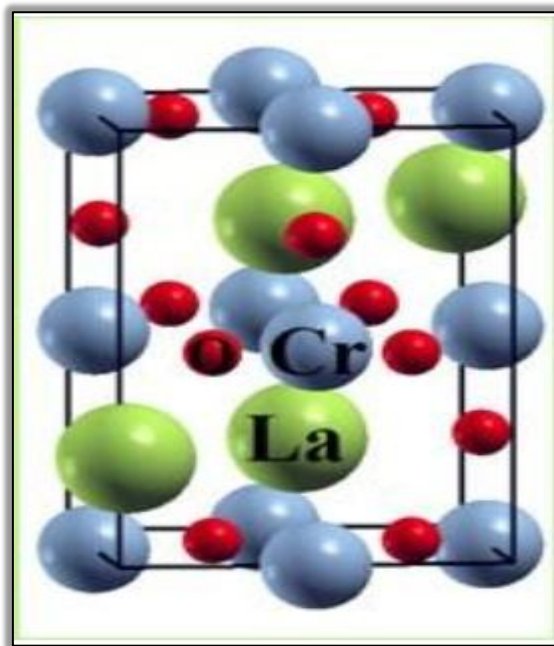


Figure IV.4: représentée est La structure rhomboédrique  $\text{LaCrO}_3$

## IV.2. Pérovskite rhomboédrique :

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Une autre distorsion est également possible résulte en une structure rhomboédrique caractérisée par trois paramètres de longueurs égales,  $a = b = c$ , et trois angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  égaux, mais différents de  $\pi/2$  ( $90^\circ$ ) et le groupe d'espace ( $R\bar{3}c$ ). La structure rhomboédrique est représentée sur la **figure IV.5**. Parmi

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>

les exemples qui cristallisent dans cette structure : LaAlO<sub>3</sub>, PrAlO<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub> et LaCoO<sub>3</sub> [14].

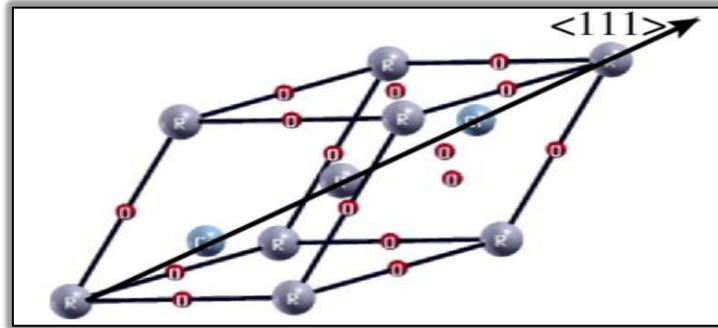


Figure IV.5: représentée La structure rhomboédrique RCrO<sub>3</sub> (R=La, Y...)

## IV.3. Pérovskite hexagonale :

Une distorsion supplémentaire peut être observée avec la formation d'une structure P<sub>63</sub>cm hexagonale, visible sur la **figure IV.6**, avec les paramètres de maille ( $a = b \neq c$ ), ( $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ) Dans cette variante, les distorsions de réseau sont assez grandes, et la structure a perdu sa similarité directe avec la symétrie pérovskite. En tant que tels, bien qu'ils soient parfois appelés pérovskites, ils ne sont pas strictement des structures pérovskites et sont mieux considérés comme des structures intermédiaires.

Parmi les exemples les plus connus qui cristallisent dans cette structure ; YMnO<sub>3</sub> (P<sub>63</sub>/mmc) avec  $a = 3.518 \text{ \AA}$  et  $c = 11.29 \text{ \AA}$ , [15] ; LuMnO<sub>3</sub>(P<sub>63</sub>cm) avec  $a = 6.046 \text{ \AA}$  et  $c = 11.371 \text{ \AA}$  [16].

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau $\text{LaCrO}_3$

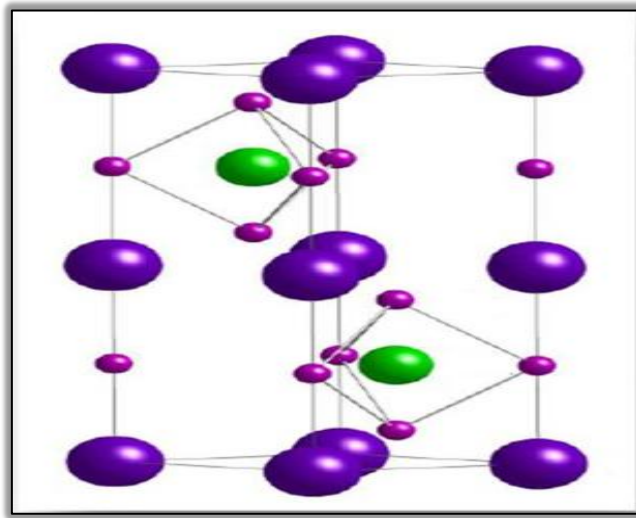


Figure IV.6: Cellule unitaire d'une pérovskite hexagonale ( $P6_3/mmc$ ).

## IV.4. Pérovskite Tétraгонаle:

Cette pérovskite est caractérisée par une structure légèrement distordue des octaèdres  $\text{BO}_6$  au long de l'axe  $z$ . On trouve à titre d'exemple le  $\text{BaTiO}_3$ , à une température ambiante, il cristallise dans une maille Tétraгонаle, avec les paramètres  $a = 4.000 \text{ \AA}$  et  $c = 4.024 \text{ \AA}$  (tandis que  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) [17], Les ions de Ba occupent les huit sommets du cube, les ions Ti sont situés à la position  $0.201 \text{ \AA}$  au-dessus du centre du corps de l'octaèdre le long de l'axe  $C_4$  et les ions O sont situés au centre du cube pour former un octaèdre ( $\text{TiO}_6$ ). [18]

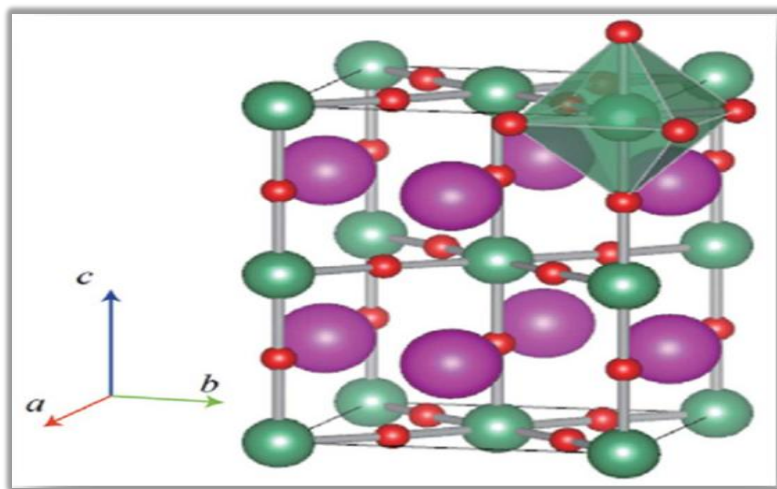


Figure IV.7: Maille élémentaire d'une pérovskite Tétraгонаle ( $I4/mcm-140$ ).

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>

## IV.4. Polymorphisme :

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

Par exemple, dans BaTiO<sub>3</sub> et KNbO<sub>3</sub> on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures [19] :

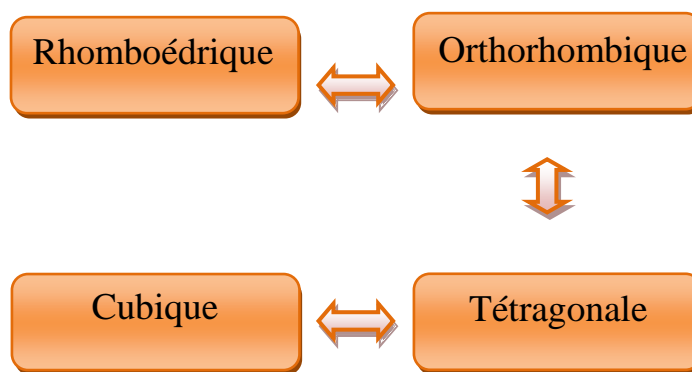


Figure IV.8. Les changements cristallographiques de l'oxyde BaTiO<sub>3</sub>

## V. Classes et applications des oxydes pérovskites:

A partir de leurs propriétés, on peut les regrouper de la manière suivante [20], [21] [22-23]:

### V.1 Les oxydes magnétiques:

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

### V.2 Les oxydes ferroélectriques:

Dont le premier représentant, BaTiO<sub>3</sub> fut découvert en 1945. Applications: Mémoires non volatiles.

Mémoires à accès aléatoire (DRAM).

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

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>

---

## V.3 Les oxydes supraconducteurs:

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

## V.4 Les oxydes piézoélectriques:

La piézoélectricité est la propriété de certains corps de se polariser électriquement (générer un champ ou un potentiel électrique) sous l'action d'une contrainte mécanique. Inversement, les matériaux peuvent se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique. La première étude de l'effet piézoélectrique a été réalisée par Pierre et Paul-Jacques Curie en 1880. De nombreux matériaux pérovskites sont piézoélectriques, par exemple, KNbO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>, PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (PZT)... Les matériaux PZT sont les composés les plus largement utilisés dans l'industrie (Capteur de pression, dispositif à ondes acoustiques de surface, horloges, injecteur à commande piézoélectrique en automobile, nano-manipulateur).

## V.5 Les oxyde pyroélectriques:

La pyroélectricité est la capacité d'un matériau de générer une tension électrique lorsqu'il est chauffé ou refroidi. de nombreux oxydes pérovskites sont pyroélectriques par exemple LiTaO<sub>3</sub> Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> Les principales applications sont les pyrodétecteurs, générateur pyroélectrique.

## V.6 Les oxydes électro-optiques:

L'effet électro-optique de certains matériaux pérovskites se traduit par la modification de la propagation d'une onde électromagnétique dans le matériau, les effets électro-optiques sont intensivement étudiés sur les matériaux ((Pb, La) (Zr, Ti) O<sub>3</sub>). Cet effet est appliqué aux dispositifs de guide d'ondes, micro-miroir déformable, doubleur de fréquence.

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>

---

## VI. Propriétés physico-chimiques des pérovskites :

Les pérovskites sont des caméléons inorganiques grâce à la diversité des propriétés physico-chimiques qu'elles leur procèdent, soit comme des réducteurs, catalyseurs, photocatalyseurs, conducteurs, semi-conducteurs, ferroélectriques, optiques ou piézoélectrique, ...

### VI.1- Propriétés magnétiques :

Les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable, ils sont présents partout en électromécanique, électricité et en électronique.

#### VI.1-1 Le moment magnétique:

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

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

#### VI.1-2 Les différentes formes de magnétisme:

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

- Les matériaux magnétiques non ordonnés: qui correspondent au magnétisme non coopératif, une catégorie dans laquelle on trouve les diamagnétiques et les paramagnétiques.
- Les matériaux magnétiques ordonnés: correspondent au magnétisme coopératif où l'on trouve les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques [24].

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>

## 🚦 Paramagnétisme :

Les substances paramagnétiques sont composées d'atomes porteurs de moments magnétiques dus à la présence d'électrons non appariés (célibataires) dans leur configuration électronique, et où ces moments magnétiques sont orientés aléatoirement dans toutes les directions à cause de l'agitation thermique. La valeur de la susceptibilité est positive et faible et elle décroît lorsque la température augmente. Exemple: le manganèse et le tungstène [25].

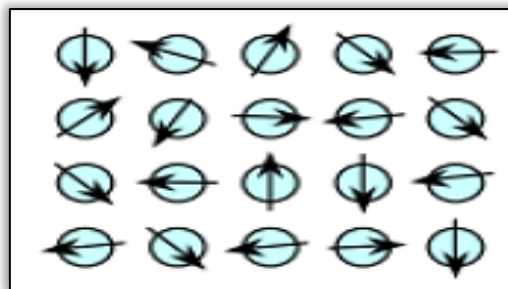


Figure VI.9: Paramagnétisme des atomes libres

## 🚦 Ferromagnétisme:

Est la plus ancienne des propriétés ferroïques connues, utilisée par exemple dans la boussole inventée par les Chinois en 100 avant J.C. Un matériau ferromagnétique possède une aimantation spontanée c'est-à-dire que le moment magnétique n'est pas nul même en l'absence du champ magnétique extérieur. Dans ces substances ferromagnétiques les moments magnétiques sont ordonnés parallèlement dans le réseau cristallin. Leur aimantation est forte au-dessous d'une température d'ordre appelé température de Curie ferromagnétique [26]. La valeur de la susceptibilité est positive et élevée, l'aimantation est positive ( $M > 0$ ). Exemple : le nickel et ses alliages comme NiFe.

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>

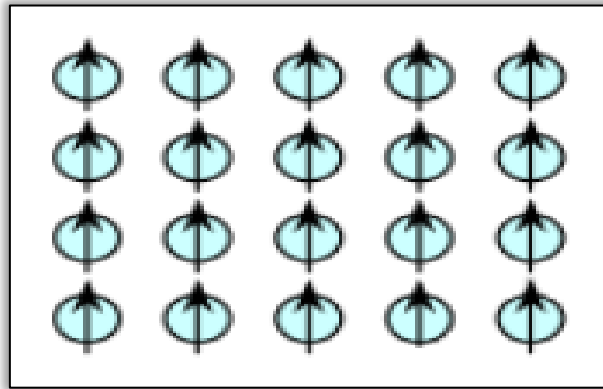


Figure VI.10: Ferromagnétisme

## ✚ Antiferromagnétisme :

Dans ces matériaux, les moments magnétiques atomiques sont égaux et se disposent suivant un mode antiparallèle, formant un moment magnétique global nul. Ces matériaux ne possèdent jamais de moment magnétique permanent. Leur susceptibilité est faible et augmente avec la température jusqu'à une température critique appelée température de Néel  $\theta_N$  [27].

Exemple : les alliages FeMn et l'oxyde NiO.

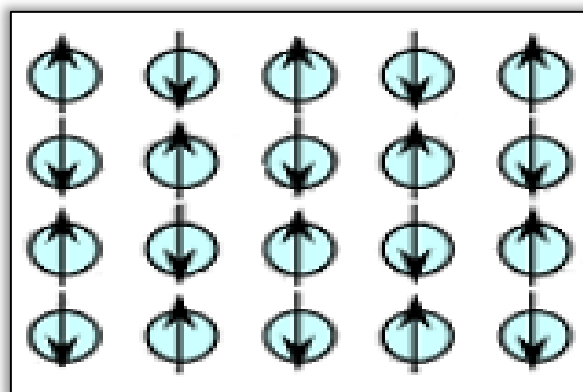


Figure VI.11: Antiferromagnétisme

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau $\text{LaCrO}_3$

## VI.2-Structure électronique :

### Effet Jahn-Teller:

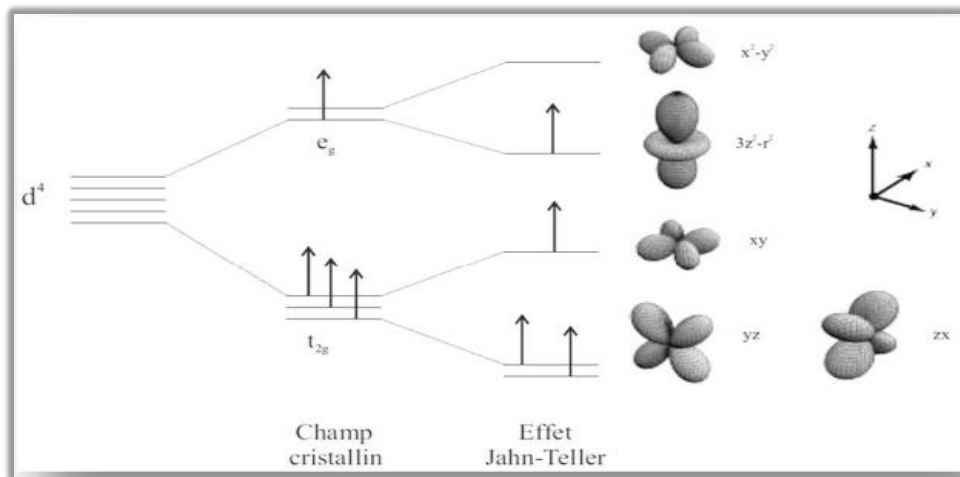
Les corrélations inter-électroniques qui donnent lieu à la loi de Hund dans le cadre d'un modèle d'ions libres sont perturbées par le champ électrostatique octaédrique dû aux ions oxygène. L'action de ce champ cristallin est de séparer les niveaux d'énergies des cinq orbitales d (dégénérées dans le cas de l'ion libre) en deux groupes:

- 3 orbitales  $t_{2g}$  :  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{zy}$
- 2 orbitales  $e_g$ :  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ .

Lorsqu'il y a une occupation asymétrique de ces orbitales d dégénérées, il y a ambiguïté en ce qui concerne l'orbitale qui sera préférentiellement occupée. Ainsi, dans le cas de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$ , de configuration électronique  $t_{2g}^3 e_g^1$ , les trois premiers électrons vont chacun occuper une orbitale du niveau  $t_{2g}$ , et le quatrième aura le choix entre les deux orbitales dégénérées du niveau  $e_g$  (la raison est l'apparition d'une levée de dégénérescence du niveau  $e_g$ ). Cette situation est connue par l'effet de Jahn-Teller [28, 29], qui peut être défini par le théorème suivant : « pour toute molécule non linéaire, il ne peut y avoir dégénérescence de l'état électronique dans un état stable », ça-veut-dire que les systèmes électroniques dégénérés sont instables, et transitent vers des états de plus basse symétrie et de moindre énergie, et ainsi leur dégénérescence sera levée. Ceci se traduit par une distorsion des octaèdres  $\text{MnO}_6$ , qui est généralement, de deux types. Le premier type de distorsion est une élongation de l'octaèdre, suite à l'occupation de l'orbitale d, et la deuxième est la compression de l'octaèdre lorsque l'orbitale d qui est occupée. Les différentes orbitales obtenues suite à cette levée de dégénérescence supplémentaire due à l'effet **Jahn-Teller** sont représentées à la **Figure VI.13**.

Les orbitales  $t_{2g}$  ont manifestement une énergie plus basse car elles sont moins sensibles à la répulsion électrostatique des orbitales des ions  $\text{O}^{2-}$  vers lesquelles pointent les orbitales  $e_g$ .

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>



*Figures VI.12: Représentation schématique de l'effet Jahn-Teller*

## 🚦 *Energie de bandes:*

Les matériaux solides peuvent généralement être divisés en trois types: isolant, semi-conducteur et conducteur, ce qui peut être expliqué par la théorie des bandes. Les intervalles de bande ( $E_g$ ) sont essentiellement une plage d'énergie dans un solide où aucun état d'électrons ne peut exister. Il se réfère généralement à la différence d'énergie entre le bas de la bande de valence (**BV**) et le haut de la bande de conduction (**BC**) dans les isolants et les semi-conducteurs. Le niveau de Fermi est le potentiel chimique total pour les électrons et est généralement désigné par  $\mu$  ou  $E_F$  (Energie du niveau de Fermi) [30]. Le niveau de Fermi d'un corps est une quantité thermodynamique, et sa signification est le travail thermodynamique requis pour ajouter un électron au corps (sans compter le travail requis pour enlever l'électron d'où qu'il vienne).

Comme le montre la **Figure VI.15**, les électrons du **BV** sont séparés par un grand espace interdit du disjoncteur dans les isolateurs. La plupart des oxydes solides sont des isolants. Alors que le dopage des isolants peut changer de façon spectaculaire leurs propriétés de conductivité, il n'est pas encore suffisant pour sur monter la grande bande interdite pour en faire de bons conducteurs d'électricité.

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau $\text{LaCrO}_3$

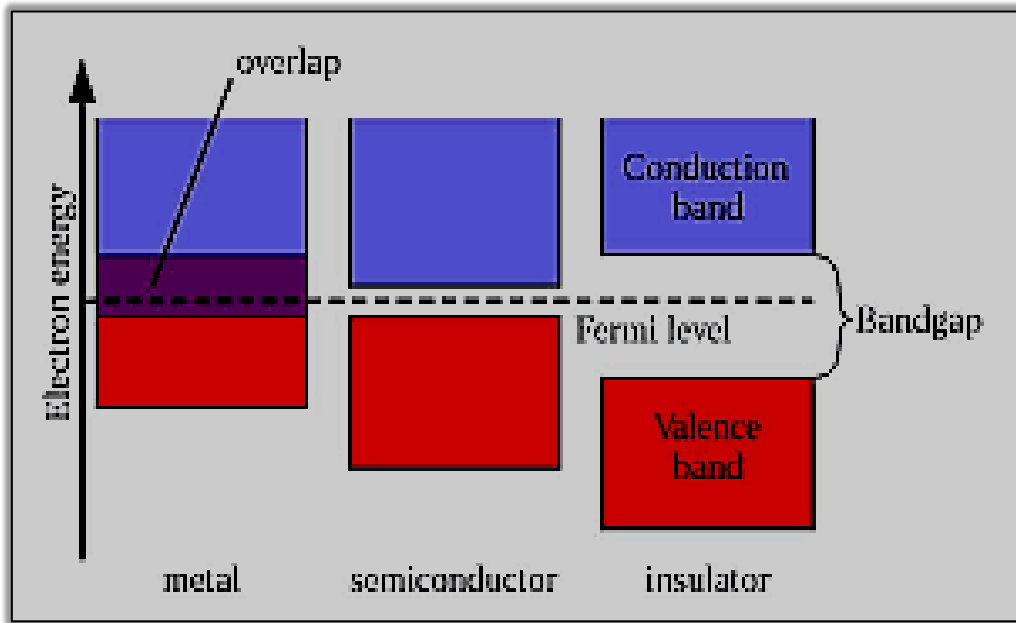


Figure VI.13: Bandes-Gap schématisées des matériaux solides.

Un semi-conducteur a une **BC** vide et une petite bande interdite par rapport à un isolant. Avec une énergie supplémentaire, telle qu'une excitation thermique ou une photo excitation, les électrons peuvent être promus à partir de la **BV** rempli vers la **BC** vide, conduisant au passage du courant à travers un semi-conducteur. Le dopage des semi-conducteurs a un effet beaucoup plus dramatique sur leur conductivité électrique.

## VII. Les pérovskites à base de lanthane $\text{LaMO}_3$ :

Les oxydes de métaux de transition de lanthane  $\text{LaMO}_3$  ( $R = \text{Cr, Mn, Fe} \dots$ ) tel que Lanthane (La) représenté un cation terre rare et M un cation de transition et O est l'ion oxygène, ont été intensément étudiés ces dernières années en raison de sa stabilité chimique élevée et de ses bonnes propriétés électriques à haute température, ce qui lui permet d'être utilisé comme interconnexions pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC).

Il a choisi dans cette étude de travail le matériau chromite de lanthane ( $\text{LaCrO}_3$ ), La chromite de lanthane ( $\text{LaCrO}_3$ ) est pérovskite de type céramique avec la structure généralisée de pérovskite a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications technologiques potentielles [31-34]. Par exemple, en raison de la conductivité

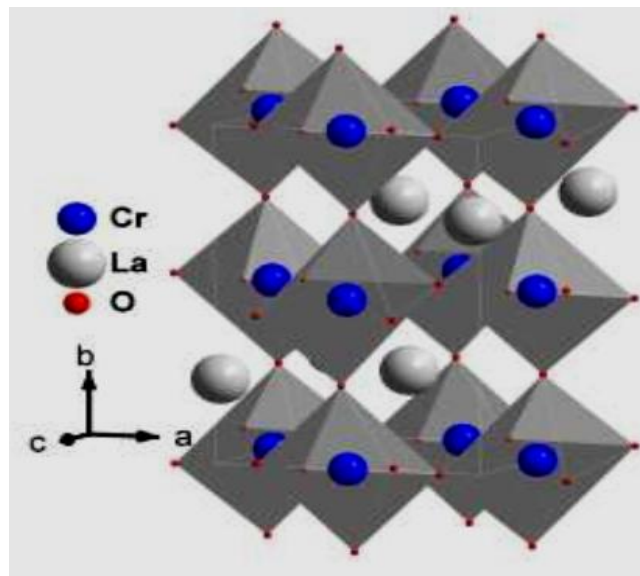
# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>

électrique supérieure et stabilité à haute température, **LaCrO<sub>3</sub>** peut être utilisé comme électrodes de four à haute température et catalyseurs [31]. De plus, dans le domaine des piles à combustible à oxyde solide SOFC (c'est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur), **LaCrO<sub>3</sub>** a également de nombreuses applications concernant sa stabilité dans des atmosphères oxydantes et réductrices [33, 34].

## VII.1. Structure cristalline :

### Pérovskite Orthorhombique:

La structure cristalline du monocristal orthorhombique **LaCrO<sub>3</sub>** est représentée sur la **Fig.VII.16**, la structure se compose de Cr octaédrique accolé à l'oxygène, et une cellule unitaire conventionnelle se compose de quatre unités de formule **LaCrO<sub>3</sub>** [35].

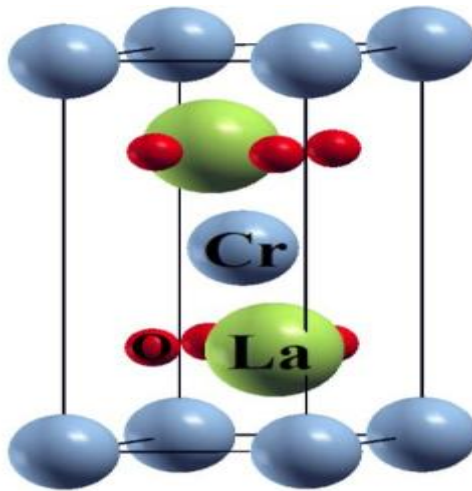


*Figures VII.14: représente la structure de la maille orthorhombique LaCrO<sub>3</sub>*

### Pérovskite Rhomboédrique:

La structure cristalline du monocristal rhomboédrique **LaCrO<sub>3</sub>** est représentée sur la **Fig.VII.17**, tel que cette structure se compose de deux unités de formule, et les paramètres du réseau sont  $a = b = 0,55 \text{ nm}$ ,  $c = 1,34 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$  [36].

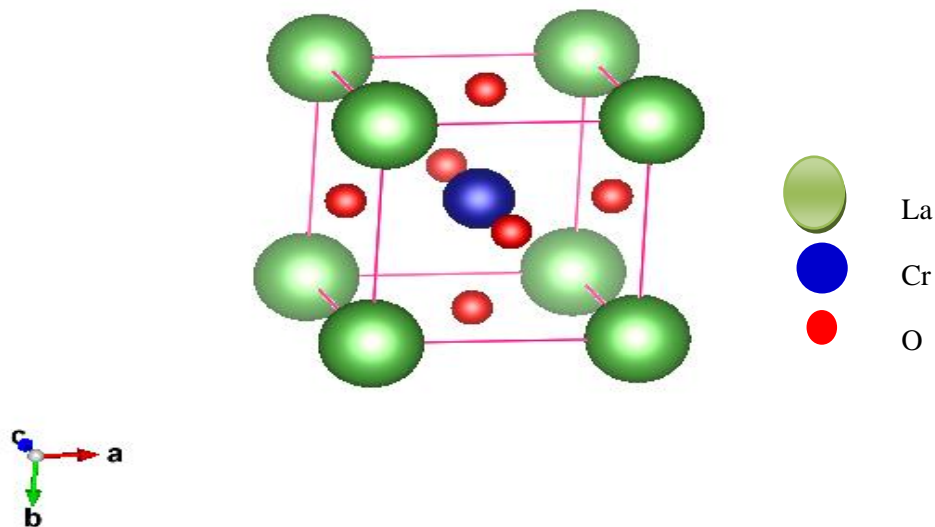
# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>



Figures VII.15: représente la structure de la maille Rhomboédrique

## ✚ Pérovskite Cubique:

Les composés pérovskites cubique **LaMO<sub>3</sub>** s'indexant dans le groupe d'espace **Pm-3m (221)** avec un facteur de Goldschmidt **0.99 < t < 1.06**. La figure présente la structure de la maille cubique. Cette maille est caractérisée par 3 paramètres de réseau distincts **a = b = c** et 3 angles **α = β = γ = 90°**.



Figures VII.16: représente la structure de la maille cubique [37]

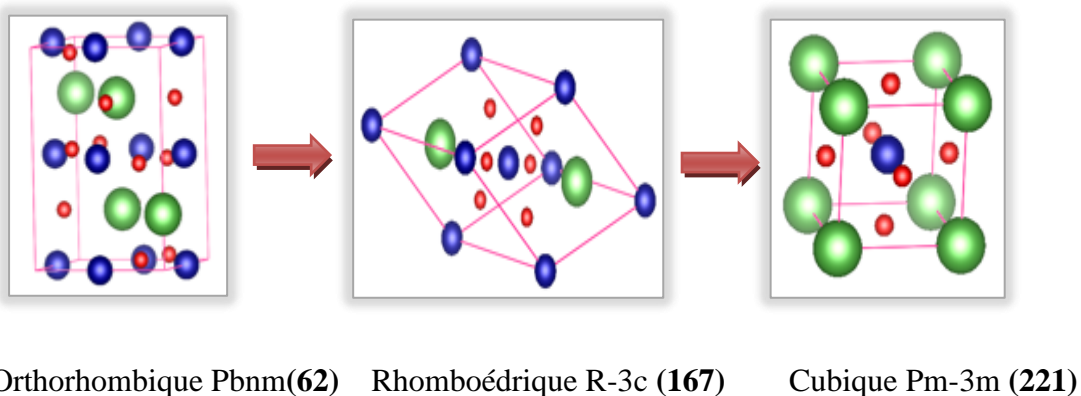
# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau $\text{LaCrO}_3$

Position	X	Y	Z
O	0.50000	0.50000	0.00000
La	0.00000	0.00000	0.00000
Cr	0.50000	0.50000	0.50000

Tableau VII.3: Positions atomique de  $\text{LaCrO}_3$  dans la maille cubique

## VII.2. Transitions de phases de $\text{LaCrO}_3$ :

$\text{LaCrO}_3$  et les oxydes apparentés ont été largement étudiés, se concentrant sur diverses utilisations industrielles au-dessus de la température ambiante : par exemple, les interconnexions dans les piles à combustible à oxyde solide [38].  $\text{LaCrO}_3$  subit une transformation cristallographique de structure orthorhombique à rhomboédrique à certaines températures entre 15 et 260°C. La compression de volume discrète était observée à la transition de phase de la phase orthorhombique à la phase rhomboédrique [39]. La transition de phase structurale vers la symétrie cubique a été suggérée de se produire au-dessus de 1600 °C [40], mais il n'est pas entièrement compris en raison de sa difficulté expérimentale [41].  $\text{LaCrO}_3$  in la phase orthorhombique est observée dans le groupe spatial Pnma (n ° 62), [42] en phase rhomboédrique en R3c (n ° 167) [43] et en phase cubique avec groupe d'espace Pm3m (n ° 221) [44].



Figures VII.17: Transition de phase de structure  $\text{LaCrO}_3$

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>

---

## VII.3. Applications potentielles :

Les pérovskites jouent un rôle important dans la technologie de l'industrie. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées...Les pérovskites avec les ions de métaux de transition (MT) occupants le site B, montrent une variété énorme de propriétés électroniques ou magnétiques intrigantes. 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. Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustibles [45].

# Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>

---

## Référence :

- [1] Y. BENAÏSSA, Thèse de doctorat, Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC<sub>3</sub> Etude du premier principe, Université MOSTAGANEM (2018).
- [2] L.L.Hench, D.E.Clark, and A. B.Harker. *Journal of Materials Science*, 21(1986)1457–1478.
- [3] S. AMISI, Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure Pérovskite, Thèse de doctorat, Université de Liège (2013).
- [4] Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J. The Emergence of Perovskite Solar Cells. *Nature Photonics* 2014, 8 (7), 506–514.
- [5] F. BOUCHARÈB Etude ab-initio des propriétés électroniques Et magnétiques de l'hétérostructure SrMnO<sub>3</sub>/SrVO<sub>3</sub>, Université Tlemcen (2017).
- [6] M, Lebid, Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO<sub>3</sub>, Mémoire de magister en chimie : Biskra(2012).
- [7] F. BOUCHARÈB, mémoire de master, Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de l'hétérostructure SrMnO<sub>3</sub>/SrVO<sub>3</sub>, Université de Tlemcen (2017).
- [8] C.P. Khattak and F.F.Y. Wang, *North-Holland publ. Amsterdam*, 116 (1979) 525-607.
- [9] A. CHADLI, Calcul ab-initio des propriétés de quelques pérovskites ABO<sub>3</sub> et leurs solutions solides AxA'<sup>1-x</sup>BO<sub>3</sub>, Université Laghouat (2020).
- [10] A. Munoz, J. A. Alonso *et al*, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 12(7) (2000)1361–1376.
- [11] L. Vasylechko, L. Akselrud *et al*, *Journal of Alloys and Compounds*, 297(1) (2000)46–52.
- [12] P. Coppens and M. Eibschutz. *Acta Crystallographic*, 19 (1965) 524 – 531.
- [13] M. Marezio, J. P. Remeika and P. D. Dernier, *Acta Crystallographic B*, 26 (1970)2008–2022.
- [14] Y. Kususe *et al*, *Journal of Solid-State Chemistry*, 239 (2016) 192-199.
- [15] A. Filippetti, N.A. Hill, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 236(2001)176–189.
- [16] K.Uusi-Esko, J. Malm *et al*, *Materials Chemistry and Physics*. 112 (2008)1029.

## **Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau LaCrO<sub>3</sub>**

---

- [17] X. Meng, XiaohongWenb, Gaowu Qin, *Computational Materials Science*, 49 (2010)S372–S377.
- [18] K. Łukaszewicz and J.K. Kalicińska, *Ferroelectrics*, 7 (1974). 81-82.
- [19] M. REZAIGUIA, Thèse de doctorat, Etude des Propriétés Structurales Electroniques et Magnétiques de Pérovskites PrXO<sub>3</sub> (X=Cr, Mn, Fe, V), Université de MOSTAGANEM (2018).
- [20] Yu LU, nouveaux matériaux pour antennes miniatures agiles en fréquence: synthèse et caractérisation diélectrique de films minces oxynitrures. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1(2012).
- [21] G. Teowee, J.T. Simpson, Tianji Zhao, M. Mansuripur, J.M. Boulton, D.R. Uhlmann, *Microelectr. Eng.* 29 (1995) 327
- [22] Mohamed Badreddine Assouar, Thèse de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (2001).
- [23] J.G. Webster, *The measurement, instrumentation, and sensorshandbook*, (1999)32.
- [24] A. Souidi, « Etude des propriétés spintroniques du double pérovskite type ABCO<sub>6</sub> », thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem (2017).
- [25] H, Slimane Etude Ab – Initio des Propriétés Structurales, Electroniques Et Thermodynamiques des Matériaux Doubles Pérovskite, thèse de doctorat Université Mostaganem(2019).
- [26] J. Kreisel, W. Kleemann, R. Haumont, *Reflets de la Physique* 8 (2008) 10-13.
- [27] P. M. Woodward, *Acta Cryst. B* 53, 32-43(1997).
- [28] VladislavBorisov. Multiferroic interfaces of mixed valency systems studied from first principles. PhD thesis, Universitäts-und Landesbibliothek Sachsen-Anhalt, 2015.
- [29] H.A.Jahn and E. Teller, *Proc. R. Soc. London*, A161 (1937)220.
- [30] H.A.Jahn and E. Teller, *Proc. R. Soc. London*, A164 (1938) 117.
- [31] N. Orlovskaya, A. Coratolo: *J. Am. Ceram. Soc.* Vol.87 (2004), p.1981.
- [32] Z.M. Zhong: *Solid State Ionics* Vol.177 (2006), p.757
- [33] S.L. Wang, M.F. Liu, Y.C. Dong, K. Xie, X.Q. Liu, G.Y. Meng: *Mater. Res. Bull.* Vol.43 (2008), p.2607.
- [34] Z.J. Feng, C.L. Zeng: *J. Power Sources* Vol.195 (2010), p.7370.
- [35] B.Tiwari , M. S. Ramachandra Rao, Ground state electronic and magnetic properties of LaCrO<sub>3</sub> system ,Nano Functional Materials Technology Centre,

## *Chapitre I: Généralités sur les pérovskites et le matériau* LaCrO<sub>3</sub>

---

Materials Science Research Centre, Indian, *Advanced Materials Research Vol 585* (2012) pp 274-278.

[36] Qing-Gong Song, Lingling Song, The Structural Stabilities and Electronic Properties of Orthorhombic and Rhombohedral LaCrO<sub>3</sub>—A First-principles Study Institute of Low Dimensional Materials and Technology, College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China, *Advanced Materials Research Vols. 622-623 (2013) pp 734-738* .

[37] Z.A , Zaitesev, A.L, Litvin , S.S, Ostapenko, Crystal structure of lanthanum chromite, 1977.

[38] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, *J. Electrochem.Sci.* 138, 1018 (1991).

[39] K. Oikawa,T. Kamiyama and all. «Structural Phase Transition of Orthorhombic LaCrO<sub>3</sub> Studied by Neutron Powder Diffraction»,*Journal of Solid State Chemistry* 154, 524}529 (2000).

[40] S. Ruiz, A. M. Anthony, and M. Foex, *C.R. Acad. Sci. Paris B* 264, 1271 (1967).

[41] K. Oikawa,T. Kamiyama and all. «Structural Phase Transition of Orthorhombic LaCrO<sub>3</sub> Studied by Neutron Powder Diffraction»,*Journal of Solid State Chemistry* 154, 524}529 (2000).

[42] K. Oikawa, T. Kamiyama, T. Hashimoto, Y. Shimojyo, Y. Morii, *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 524s Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).

[43] R. Dogra, A.C. Junqueira, R.N. Saxena, A.W. Carbonari, J. Mestnik-Filho, M. Moralles, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 224104

[44] S.Geller, P.M. Raccah , *PhysRev.B*2(1970)1167.

[45] Y. BENAÏSSA, Thèse de doctorat, Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC<sub>3</sub> Etude du premier principe, Université MOSTAGANEM (2018).

# *Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité*

# *Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)*

---

## **II-1 Introduction :**

Au début du **XX<sup>ème</sup>** siècle, les lois de la mécanique classique ne permettaient pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons, les noyaux 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 et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. 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 dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique établies dans ce nouveau cadre.

Nous présentons dans ce chapitre les fondements théoriques de la méthode *ab initio* utilisée dans ce travail. Nous commençons tout d'abord par les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basé principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquons comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité à travers différentes approximations (LDA, GGA) et le potentielle TB-mBJ qui a qui a prouvé leur efficacité dans le calcul des propriétés électroniques. Dans la dernière section un coup d'œil sur les méthodes des ondes planes augmentées (APW et LAPW) et sur le code de calcul utilisé dans cette étude, c'est bien le Wien2k.



## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

### II.2 Outils théoriques :

#### II.2.1 L'hamiltonien du système :

En théorie quantique, un système constitué d'un ensemble de particules (électrons et noyaux) est décrit par la fonction d'onde, qui satisfait à l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante [1] :

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

$$H\Psi (\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E\Psi (\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (\text{II.2})$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien du système cristallin, sa  $\psi$  fonction d'onde, dont les valeurs propres E désignent les valeurs de l'observable énergie totale.

Pour un système constitué de  $N_e$  électrons en interaction, de coordonnées d'espace  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}$ , plus  $N_n$  noyaux de charge Z, de coordonnées d'espace  $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$ . L'opérateur Hamiltonien H s'écrit comme:

$$H = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_a^2 + \sum_{a=1}^{N_n} \nabla_a^2 \right\} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i>j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{a<b}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (\text{II.3})$$

Les deux premiers termes de l'équation (II.3), représentent les énergies cinétiques des électrons et de noyaux, respectivement. Les trois derniers termes, représentent les interactions électron-électron, électron noyau et l'interaction noyau-noyau, respectivement.

#### II.2.2 Unités atomiques :

Afin de faciliter les calculs, il est plus commode de travailler avec les unités atomiques que les unités du système international (SI), ces unités sont présentées dans le **Tableau II.1**.

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

**Tableau II.1:** Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalant dans le système international (SI).

Grandeurs	Symbole	Unité SI	Unité atomique (u.a)
Masse de l'électron	$m_e$	$9,109 \cdot 10^{-31} \text{kg}$	1 u.a
Charge de l'électron	E	$-1,0 \cdot 10^{-19} \text{C}$	1 u.a
Moment cinétique	H	$1,064 \cdot 10^{-34} \text{J.S}$	1 u.a
Longueur	$\alpha_0 = \frac{4\pi\hbar\epsilon_0}{m_e e^2}$	$0,52918 \cdot 10^{-10} \text{m}$	1 u.a = 1 Bohr
Energie	$E_0 = \frac{\hbar^2}{m_e \alpha_0^2}$	$4,3598 \cdot 10^{-18} \text{J}$	1 u.a = 1 Hartree

Dans l'équation (II.3), les mouvements des électrons et des noyaux sont couplés et leurs coordonnées respectives ne peuvent pas être traitées séparément. Le problème est celui d'un système à  $(N_e + N_n)$  corps en interaction, dont la résolution analytique de l'équation de Schrödinger correspondante est impossible, d'où le recours à quelques approximations.

### II.3 Approximations fondamentales :

#### II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifiée par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux qui sont considérées immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante. Compte tenu de ce que et , nous pouvons définir une fonction d'onde comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien , c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par

$$H = T_e + U_{e-e} + U_{e-n} \quad (\text{II.4})$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec cette Hamiltonien:

$$H\psi_e = E\psi_e$$

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

Le mouvement des électrons est ainsi découplé de celui des noyaux. La fonction d'onde  $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_e})$  du système peut s'écrire comme le produit de deux fonctions d'ondes :

$$\psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_e}) = \varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \Phi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_e}) \quad (\text{II.5})$$

Où  $\Phi$  est la fonction d'onde nucléaire et  $\varphi$  celle du système électronique. Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Ces simplifications ne suffisent pas donc pour résoudre le problème, donc on recourt à d'autres approximations complémentaires.

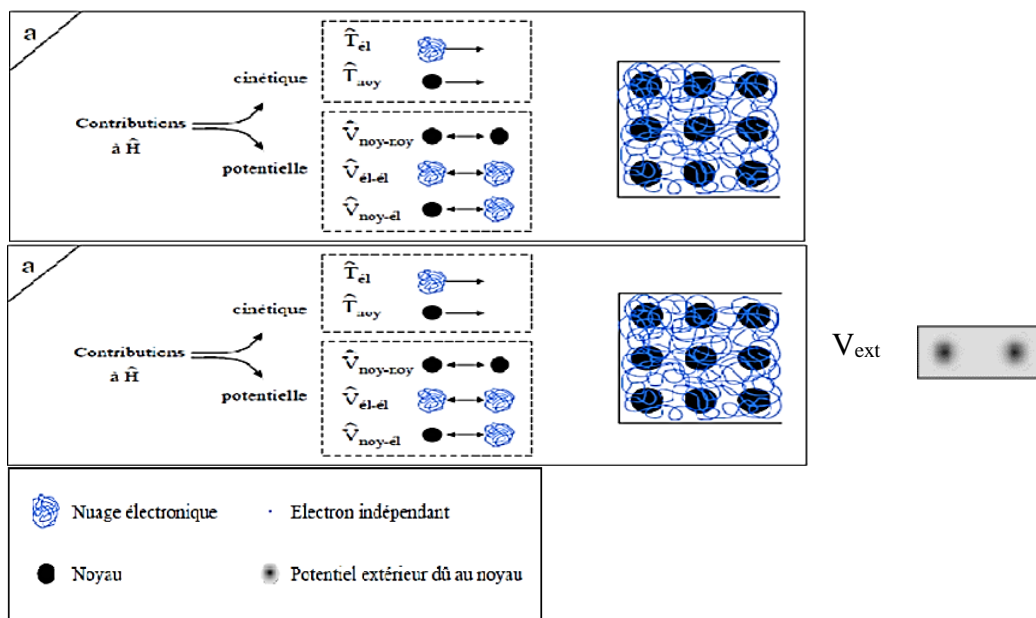


Figure II.1: passage d'un problème à  $(M \text{ noyaux} + N \text{ électrons})$  à un problème à un électron [3].

### II.3.2 Approximation de Hartree :

L'approximation induit par Hartree [4] en 1928, consiste à substituer le système à  $N_e$  électrons en interaction par un système à  $N_e$  électrons indépendants, où chaque électron évolue dans le potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons (champ moyen). La fonction d'onde électronique du système est alors le produit direct des fonctions d'ondes mono-électroniques  $\Psi_i(\vec{r}_i)$ .

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

$$\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.6})$$

Et les équations du système à résoudre seront données par :

$$H_i \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.7})$$

L'algorithme général suivi pour résoudre ces équations est dit auto cohérent ou SCF (self consist field).

Les conséquences de cette approximation sont:

- ❖ la répulsion coulombienne totale est surestimée.
- ❖ Le principe de Pauli n'est pas respecté.
- ❖ On ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

### II.3.3. Approximation de Hartree-Fock:

#### ❖ Déterminant de Slater :

Le fait d'écrire une relation telle que (II.7) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [5] composé de spinorbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi_e = \Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

Où chaque fonction d'onde  $\psi_i$  est dite *spin orbital* car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbital spatial et l'autre est une fonction de spin (*up* ou *down*). Cette manœuvre respecte la nature des électrons (fermions), alors le principe de Pauli est respecté. Le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe variationnel.

L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree-Fock :

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

$$E_{HF} = \langle \Psi_{SD} | \hat{H} | \Psi_{SD} \rangle \quad (\text{II.8})$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \left[ \iint |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \cdot |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \cdot d\vec{r}_i d\vec{r}_j - \iint \psi_i(\vec{r}_i) \psi_j^*(\vec{r}_j) \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \cdot \psi_j(\vec{r}_i) \psi_i^*(\vec{r}_j) \cdot d\vec{r}_i d\vec{r}_j \right]$$

D'où :

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|R_j - r|} \quad (\text{II.9})$$

Cette dernière expression représente l'énergie cinétique plus l'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Les deux autres termes sont respectivement : l'intégrale de Coulomb noté  $J_{ij}$  (qui est appelée l'intégrale (le potentiel) de Hartree) et l'intégrale d'échange noté  $K_{ij}$ . La différence entre ces deux termes est l'énergie potentielle de Hartree-Fock :

$$U_{HF}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^N [J_j(\vec{r}_i) - K_j(\vec{r}_i)] \quad (\text{II.10})$$

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumés aux points suivants :

- ❖ Elle obéit au principe de Pauli,
- ❖ Il n'y a pas de self interaction,
- ❖ Elle introduit l'effet d'échange,
- ❖ Elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

## ***Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)***

---

### **II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :**

#### ***❖ Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité :***

Sincèrement, les théorèmes et les approximations adaptées précédemment ont facilités les solutions de plusieurs problèmes, ainsi que les représentations analytiques, mais il reste toujours des difficultés concernant les lourdeurs des calculs, l'imprécision des résultats et aussi les performances des moyens de calculs.

Une nouvelle théorie, appelée « la théorie de la fonctionnelle de la densité » (en anglais ; Density Functional Theory : DFT), proposée par W. Kohn et P. Hohenberg (1964) [6] puis par P. Hohenberg et L. J. Sham (1965) [7] qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique des systèmes réels à plusieurs électrons par une densité électronique, fonction plus simple et plus maniable. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [8] et Fermi [9] en 1927. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac en 1930[10], qui a introduit l'approximation d'échange locale.

La DFT est donnée pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique  $\rho(r)$  les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

#### ***❖ Théorèmes de Hohenberg et Kohn :***

En 1964, Hohenberg et Kohn ont repris le modèle de Thomas et Fermi, selon les quelles propriétés électroniques d'un système en interaction sont déterminé par la densité électronique, et ils ont montré qu'il existe une unique fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(r)]$  associée au principe variationnel.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est fondée sur deux théorèmes mathématiquement rigoureux. Le premier dit d'existence et le second dit variationnel.

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

---

### ❖ Théorème 1 :

Le premier théorème montre la relation entre la densité électronique et le potentiel extérieur créé par les noyaux : « pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  est déterminé d'une façon unique par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(r)$  ». Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien et à travers ce dernier, les propriétés du système peuvent être calculées.

### ❖ Théorème 2 :

« La densité électronique du système  $\rho_0(r)$  à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale du système  $E(\rho)$  ».

Grâce à cette méthode, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une équation de la densité  $\psi(\rho)$ . La résolution de l'équation de Schrödinger, passe par la détermination du potentiel extérieure qui fixe l'hamiltonien et ensuite résoudre cette équation qui donne la fonction d'onde (fonction propre) qui nous ramène à la densité  $\rho(r)$ . Par conséquent, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique [11] :

$$E[\rho(r)] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{II.11})$$

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II.12})$$

D'où F est une fonctionnelle universelle de la densité électronique (la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn). Elle est dite universelle, car elle est commune pour tout système électronique, puisqu'elle ne dépend que de la densité électronique (qui est déterminé par le  $V_{ext}$  qui diffère d'un système à un autre).

Dans le **second théorème**, **Hohenberg et Kohn** montrent que la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale de ce dernier et cela en appliquant le principe variationnel. Elle doit satisfaire aux deux conditions suivantes:

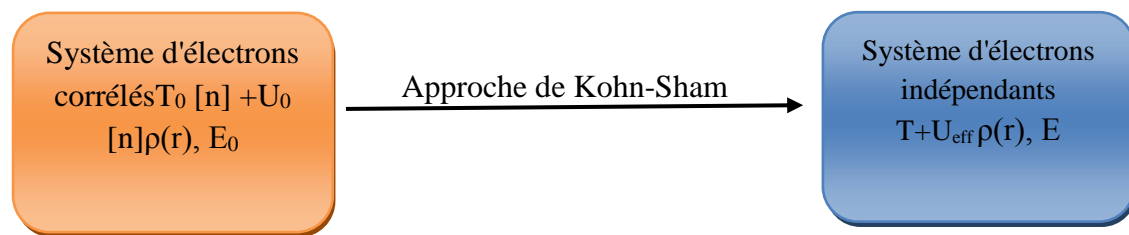
## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

- ✓  $|\rho(\mathbf{r})| \geq 0$
- ✓  $\int_S \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N$

Avec :  $N$  représente le nombre total d'électrons, et  $S$  représente le volume du système.

### II.5.1 Équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham (KS) [12] ont proposé en 1965 une approche qui consiste à remplacer ce système d'électrons corrélés, impossible à résoudre analytiquement, par un système fictif d'électrons indépendants (de même densité électronique) évoluant dans un potentiel externe effectif (**Figure II 2.**).



**Figure II.2. : Modélisation d'un Système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants (Approche de KS).**

L'énergie de l'état fondamental du système réel  $E_0$  s'écrit :

$$E_0[\rho] = T_0[\rho] + U_0[\rho] \quad (\text{II.13})$$

Où  $E_0$ : la contribution électronique à l'énergie total de l'état fondamental du système réel.

$T_0$ : l'énergie cinétique du système réel.

$U_0$ : l'énergie potentielle du système réel (externe et Hartree-Fock) :

$$U_0 = U_{HF} + U_{ext} \quad (\text{II.14})$$

Également, l'énergie du système fictif s'exprime par :

$$E[\rho] = T[\rho] + U_H[\rho] + U_{ext}[\rho] \quad (\text{II.15})$$

Avec :  $E$  : la contribution électronique à l'énergie total du système fictif.

$T$  : l'énergie cinétique

$U_H$  : l'énergie potentielle de Hartree.

$U_{ext}$ : l'énergie potentielle externe.

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

La soustraction de (II.13) et (II.15) donne :

$$E_0 - E = T_0 - T + (U_{HF} - U_H) \quad (\text{II.16})$$

Cette différence n'est que l'énergie de corrélation électronique [18] exprimée par :

$$E_{corr} = T_0 - T$$

Également, l'énergie d'échange s'écrit sous la forme suivante :

$$E_x = U_{HF} - U_H \quad (\text{II.17})$$

On peut définir l'énergie d'échange et de corrélation par :

$$E_{xc} = E_{corr} + E_x \quad (\text{II.18})$$

Par la suite, on trouve l'expression de l'énergie du système réel :

$$E_0[\rho] = T[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + U_{ext}[\rho] \quad (\text{II.19})$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn s'écrit :

$$F_{HK} = T + U_H + E_{xc} \quad (\text{II.20})$$

Et par l'application du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, la densité électronique à l'état fondamental est déterminée en utilisant un nouveau hamiltonien, dit hamiltonien de Kohn-Sham [13] :

$$H_{KS} = T + U_H + E_{xc} + U_{ext} \quad (\text{II.21})$$

Les équations de Kohn-Sham sont :  $H_{KS}\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i$

Avec:  $\Psi_i$  est la fonction d'onde du 1<sup>eme</sup> électron.

### II.5.2 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Comme il est décrit au-dessus, la DFT est au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme inconnu  $E_{xc}[\rho(r)]$ , qui représente l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r, elle dépend de  $\rho(r)$  au voisinage de r.

La complexité formelle de l'énergie d'échange-corrélation rend la résolution des équations de KS difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité. Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles à savoir qu'il s'agit de deux types d'approximations :

- ❖ Approximation de la densité locale (LDA)
- ❖ Approximation du gradient généralisé (GGA)

### II.5.2.1. L'Approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité  $E_{xc}[\rho(r)]$ . Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [14] : qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (II.)$$

Ou  $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité  $\rho$  que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (II.23)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de spin Locale (LSDA : local spin Density Approximation) ou l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

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

### II.5.2.2. L'Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Cette méthode consiste à introduire le gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation. Alors que la méthode LDA est locale par la considération d'une densité équivalente à celle d'un gaz homogène, on incorpore ici des éléments non-locaux. En effet, le gradient de la densité permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point. On écrit donc :

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr^3 \quad (II.25)$$

A noter ici, qu'il existe de très nombreux formalismes de la GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW-91) [15], Perdew Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) [], EV-GGA introduit par Engel et Vosko [16], WC-GGA introduite par Wu et Cohen [17] et récemment la méta-GGA [18].

### II.6. La méthode DFT + U :

Anisimov et *al.* [19] ont développé une méthode dite ; méthode DFT + Hubbard, qui peut servir à résoudre certains problèmes, surtout pour traiter les corrélations électroniques dans les composés de métaux de transition et de terres rares, en se basant sur des hamiltoniens phénoménologiques à plusieurs corps tels que le modèle d'impureté Hubbard [20] ou Anderson [21].

Parmi ces méthodes qui minimise l'erreur d'auto-interaction est la méthode GGA + U, qui ajoute sélectivement une correction d'énergie aux états électroniques localisés tels que les orbitales d ou f pour lesquelles l'auto-interaction est particulièrement importante. La méthode GGA + U reproduit souvent correctement l'énergie relative, les états de base magnétiques et la structure électronique des systèmes dans lesquels GGA échoue , y compris les énergies de réaction redox, l'énergie de la bande interdite et le moment magnétique, la méthode GGA + U souffre également de plusieurs limitations. En particulier, la transférabilité de U entre les composés est limitée.

Le concept clé de DFT + U est d'adresser les interactions de Coulomb sur site dans les orbitales d ou f localisées avec un terme de type Hubbard supplémentaire. Au niveau GGA+ U, l'énergie totale du système peut être résumée par l'expression suivante : [22]

$$E^{GGA+U} = E^{GGA} + \frac{\bar{U}-\bar{J}}{2} \sum_{\sigma} [(\sum_m n_{m,m}^{\sigma}) - (\sum_{m,m} n_{m,m}^{\sigma} \cdot n_{m,m}^{\sigma})] \quad (II.26)$$

D'où:

$\bar{U}$  Et  $\bar{J}$ : sont des éléments matriciels moyennement sphériques des interactions de Coulomb,  $n$  : est la matrice d'occupation des états 3d obtenue par projection de la

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

fonction d'onde sur des états de type atomique 3d ( $m$  ou  $m' = -2, -1, 0, 1, 2$  indique les différents états d, alors que  $\sigma = 1$  ou  $-1$  indique le spin).

A noter que nous exprimons la matrice d'occupation dans une représentation explicite de spin et d'orbite. Un paramètre d'interaction efficace  $U_{\text{eff}} = \bar{U} - \bar{J}$ , ou simplement  $U$ , peut être introduit. Les énergies totales calculées sont insensibles à  $\bar{J}$  lorsque  $U_{\text{eff}}$  est fixe [23].

### VI.7. Le potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ) :

Dans le but d'améliorer les valeurs des énergies de gap, sous-estimée par les approximations précédentes, Tran et Blaha [24] ont proposé en 2009 une nouvelle version de potentiel d'échange notée (mBJ) qui modifie et améliore le potentiel de Becke et Johnson (BJ) [25] publiée en 2006.

Le potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ) s'écrit comme suit :

$$V_{X,\sigma}^{\text{mBJ}}(\mathbf{r}) = cV_{X,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t\sigma(\mathbf{r})}{\rho\sigma(\mathbf{r})}} \quad (\text{II.27})$$

Où  $c$  est choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{|\nabla\rho\sigma(\mathbf{r})|}{\rho\sigma(\mathbf{r})}$

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla\rho\sigma(\mathbf{r}')|}{\rho\sigma(\mathbf{r}')} d^3\mathbf{r}' \right)^{1/2} \quad (\text{II.28})$$

Avec  $V_{\text{cell}}$  le volume de la maille unitaire,  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres,  $\alpha = -0.012$  sans dimension et  $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$ .

On note également que  $V_{X,\sigma}^{\text{BJ}}(\mathbf{r})$ , le potentiel de Becke-Johnson, est donné par :

$$V_{X,\sigma}^{\text{BJ}}(\mathbf{r}) = V_{X,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t\sigma(\mathbf{r})}{\rho\sigma(\mathbf{r})}} \quad (\text{II.26})$$

Avec :

$\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  : est la densité des électrons :

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n\sigma} |\Psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.27})$$

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

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

$$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \Psi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.28})$$

$V_{X,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r})$  : est le potentiel de Becke-Roussel (BR) :

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

$x_{\sigma}(\mathbf{r})$  : est déterminé à partir de  $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ ,  $\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2 \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  et  $t_{\sigma}(\mathbf{r})$ .

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

$\sigma$  : est l'indice de spin

En examinant les résultats obtenus par l'approximation de mBJ [24,26], on peut dire qu'elle a donné des résultats bien satisfaisant en comparaison avec les approximations GGA-PBE et la LDA pour la détermination des énergies de gap. Maintenant que le formalisme de la DFT a été développé, la résolution des équations de Kohn et Sham (les équations aux dérivées partielles de Schrödinger) ne peut être entamée sans le choix d'une base de fonction d'onde. Dans la littérature, on trouve que la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+Lo] est la plus recommandée pour l'étude des cristaux infinis et périodiques. C'est ce que nous allons développer dans les paragraphes suivants. Dans un souci de clarté, nous commençons d'abord par la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis ses successives améliorations : la méthode des ondes planes Linéarisées (LAPW) et celle des ondes planes augmentes locales (APW+Lo).

### II.8. La procédure de calcul dans la DFT (Résolutions des équations de Kohn et Sham) :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de Kohn-Sham (KS) :

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

$$\Psi_i(\vec{K}, \vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_i(\vec{K}, \vec{r}) \quad (\text{II.31})$$

Où:

$\varphi_i(\vec{K}; \vec{r})$  : sont les fonctions de base.

$C_{ij}$  : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS 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 2.2.

Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho$  (in) pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.32})$$

Où : H : représente la matrice Hamiltonien.

S: La matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{\text{out}}$  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 l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{\text{in}}$  et  $\rho_{\text{out}}$  de la manière suivante :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{\text{in}}^i + \alpha \rho_{\text{out}}^i \quad (\text{VI.33})$$

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.

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

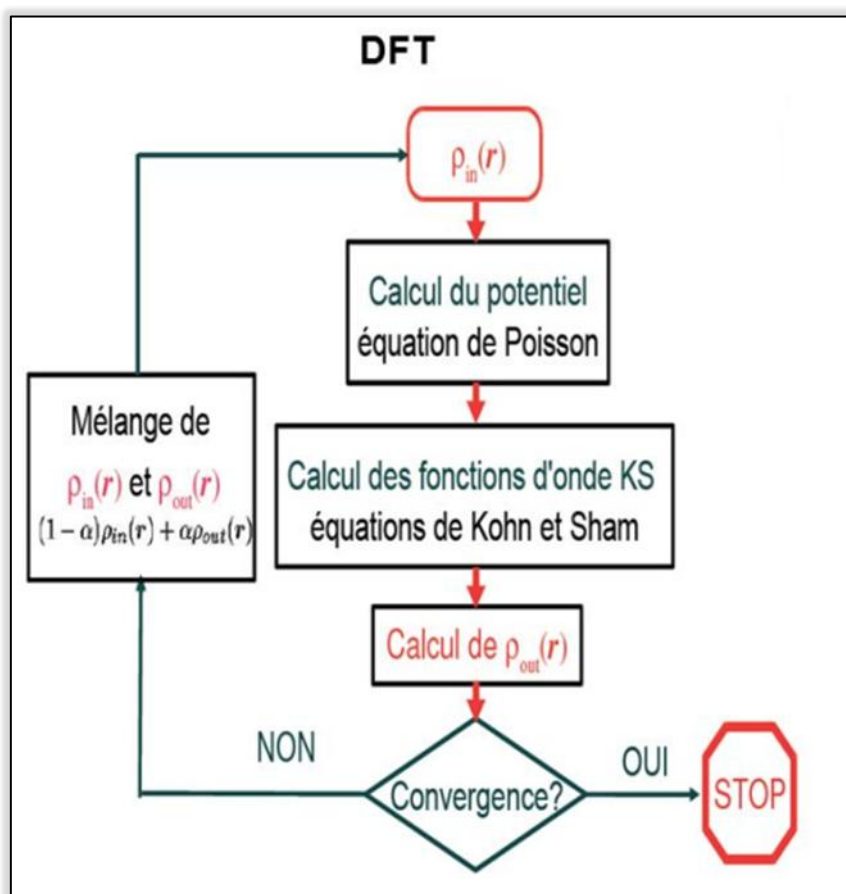


Figure II.3. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité

### II.9. La Méthode des ondes planes augmentées (APW):

La méthode APW (augmented plane wave) a été exposée par Slater dans son article [27]. Il propose qu'au voisinage des noyaux atomiques, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_a$ . 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.

- **La région (S) :** correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon  $R_{MT}$ , Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT.
- **La région (I) :** est la région interstitielle entre les sphères. Elle est décrite par une expansion d'ondes planes.

Les deux types de région sont représentés schématiquement sur la **Figure. II.4.**

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

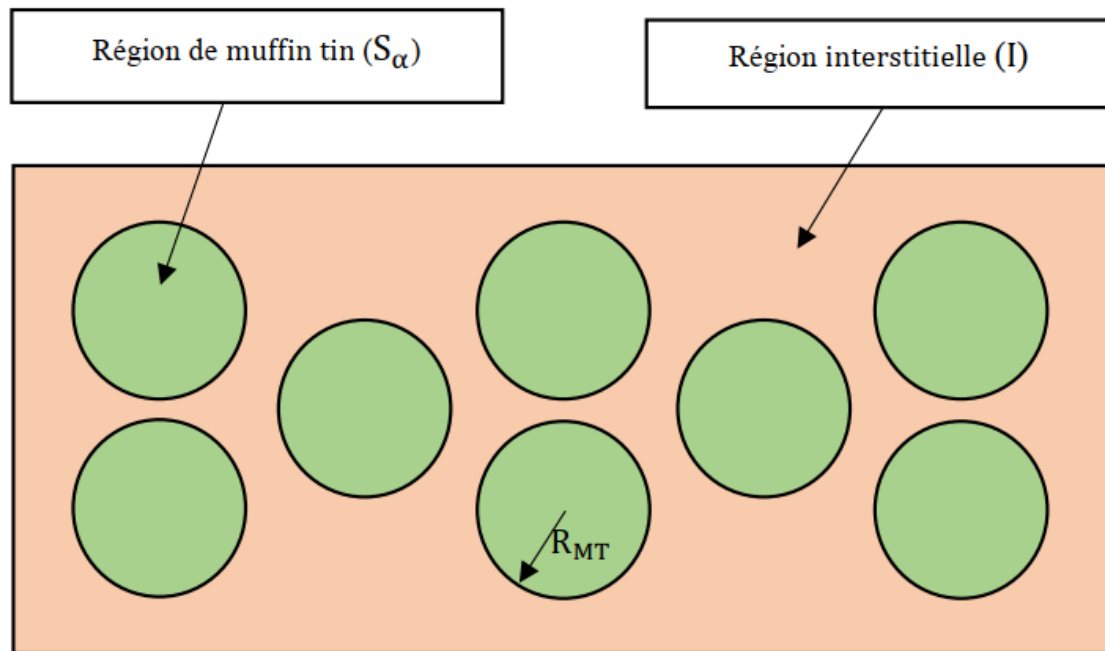


Figure II.4 : division d'une cellule unité en une région muffin tin et une région interstitielle.

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par une fonction d'onde s'écrit sous la forme [28]:

$$\Phi(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & \text{pour } r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r \in s \end{cases} \quad (\text{II. 34})$$

Où:

$\Phi(r, E)$  est la fonction d'onde,

$\Omega$  est le volume de la maille élémentaire,

$r$  est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère,

$k$  le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),

$G$  est le vecteur de l'espace réciproque,

$Y_{lm}$  sont les harmoniques sphériques,

$C_G, A_{l,m}^{\alpha,K}$  sont les coefficients d'expansion,

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

$u_l$  est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec [29]:

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] ru_l(r) = 0 \quad (\text{II.35})$$

Avec  $V$  est la composante sphérique du potentiel. Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) ru_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 ru_2}{dr^2} \quad (\text{II.36})$$

Avec  $u_1$  et  $u_2$  sont les solutions radiales aux différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement. Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation muffin-tin (MT).

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.37})$$

Cette méthode est très bonne pour les matériaux à structures compactes (cfc, hc avec un c/a idéal). Elle devient de moins en moins fiable avec la diminution de la coordination et la symétrie [30]. Le problème majeur avec cette méthode est la discontinuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Pour résoudre ce problème les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développées en fonction des coefficients  $C_G$ . Dans ce développement, si la partie radiale  $u_l$  s'annule pour une valeur de  $E$ , il n'y aura pas de continuité (le problème d'asymptote). Le second problème qui se pose, c'est qu'on doit chercher la fonction d'onde pour chaque valeur  $E$  de l'énergie, ce qui rend le temps de calcul très long. Pour surmonter ces problèmes, plusieurs modifications de la méthode ont été proposées.

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

### II.10. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW):

En 1975, Andersen [31] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre  $E_l$ . Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW. En effet si on a calculé le  $u_l$  pour une certaine énergie  $E_l$  alors on peut faire un développement de type Taylor :

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_l) \frac{\partial u_l}{\partial E} + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II.38})$$

Les fonctions de base sont alors une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_l$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie [32] :

$$\dot{u} = \frac{\partial u_l}{\partial E} |_{E = E_l} \quad (\text{II.39})$$

Puis faire substituer les deux premiers termes du développement et les remplacer dans l'APW pour l'énergie  $E_l$  fixe, donne définition à LAPW. Et avec l'introduction du coefficient  $B_{lm}$  afin de déterminer la différence d'énergie  $(E - E_l)$  on aura la définition finale de LAPW qu'est la sous la forme :

$$\Phi(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r \in s \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre les zones (S) et (I). On constate bien vite que si le paramètre  $E_l$  est égal à la valeur nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées. La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées  $[A_{lm} u_l(r)]$  et  $[B_{lm} \dot{u}_l(r)]$  aux états du cœur est satisfaite uniquement si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie. La détermination des coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont les conditions aux limites, permet la détermination des moments angulaires de coupure (cutoff)  $l_{\max}$ , et le (cutoff) des ondes planes utilisées  $G_{\max}$ . La méthode LAPW fournit une base

## *Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)*

---

suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec énergies propres près de l'énergie de linéarisation. Pour limiter les fonctions de base pour la partie MT on choisit un critère :  $l_{\max} = R_{\min} \cdot G_{\max}$ , généralement, on prend :  $7 \leq l_{\max} \leq 10$ .

### **III.11. Le code Wien2k :**

Le package **Wien2k** est un code de simulation, a été développé et publié par Blaha P et al [33, 34], il est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et la méthode FP-LAPW.

La procédure de calcul ab initio dans le code **WIEN2k** se divise en deux étapes majeures, dans un premier temps, l'initialisation : qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (de matériau étudié) et on définit la structure dans cas.struct. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne `init_lapw`, qui exécute la suite de sous-programmes suivants:

- **NN** fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
- **SGROUP** Le **SGROUP** détermine le groupe spatial (space group) de la structure qui est **LSTART** permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes(états de cœur ou de valence).
- **SYMMETRY** permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** génère une maille de points k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**.

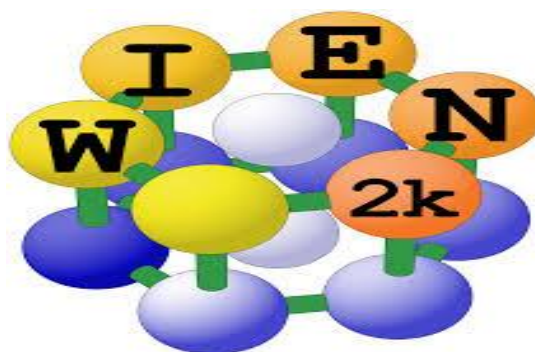
## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

---

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

- LAPW0** : génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité
- LAPW1** : calcule les bandes de valences, 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 du cycle  $i$  et du cycle  $i$

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2. Le fichier cas.scf est produit après la convergence du cycle SCF et contient les informations de la structure optimisée à savoir ; l'énergie totale calculée (à la fin du fichier), le moment magnétique, ...



## *Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)*

---

### **Référence :**

- [1] E. Schrödinger. Quantization as an eigenvalue problem. *Annalen der Physik*, 79(4):361-376, 1926.
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [3] X.Rocquefelt, Thèse de DEA (1998).
- [4] DR. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Parti. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89-110. Cambridge Univ Press, 1928.
- [5] J. C. Slater, "Note on Hartree's method," *Physical Review*, vol. 35, p. 210, 1930.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev B*, 136 (1964) 864.
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev*, 140 (1965) A1133.
- [8] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Soc*, 23 (1927) 542.
- [9] E. Fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 (1927) 602.
- [10] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc*, 26 (1930) 376.
- [11] M. Levy. *Proc. Natl. Acad. Sci*, 76 (1979) 6062.
- [12]. E. Kaxiras. *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, New York, (2003) p 60.
- [13] Kohn W and Sham L J *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133–1137.16 b28.
- [14] L.J.Sham, W.Kohn, *Phys.Rev* 145, 561 (1966).
- [15]. J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*, 77 (1996) 18.
- [16]. F. Herman, J. p. Van Dyke, I. P. Ortenberger. *Phys. Rev Lett*, (1969) 807.
- [17]. E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev, B* 47 (1993) 13164.
- [18] Z.Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev, B* 73 (2006) 235116.
- [19] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter*,9 (1997).767
- [20] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser, A* 276 (1963) 238.
- [21] P. W. Anderson, *Phys. Rev*, 124 (1961) 41.
- [22] L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, *Phys. Rev, B* 73 (2006) 195107.
- [23] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev, B* 57 (1998) 1505.
- [24] F, Tran and P, Blaha *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 6401.
- [25] A D, Becke and E R, Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 1101.
- [26] Adamo and V, Barone, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 664.
- [27] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846
- [28] D.J. Singh *Introduction to the LAPW Method*. In: *Plane waves, Pseudo potentials and the LAPW Method*. Springer, Boston, MA. (1994).
- [29] N. Elyashar. D.D. Koelling. *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5362.
- [30] F. Zhou, M. Cococcioni, C.A.Marianetti,D.Morgan, andG. Ceder, *Phys. Rev, B* 70 (2004) 235121.
- [31] O.K. Andersen, *Phys. Rev B.* 12, (1975) 3060.
- [32] P. Blaha, K. Schwartz, G. Madsen, *Comp. Phys. Comm.* 147 (2006) 71.

## *Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)*

---

[33] P. Blaha, K. Schwartz, G. Madsen, Comp. Phys. Comm. 147 (2006) 71.

[34] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, Comp. Phys. Comm. 59 (1990) 399



*Chapitre III:*  
**Résultats ET  
Discussion**

## Chapitre III : Résultats ET Discussion

### I. Introduction :

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de ses propriétés structurales et électroniques. La simulation joue un rôle important dans la détermination de ces propriétés. Cette dernière fait minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuses où même inaccessibles au laboratoire et modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode **FP-LAPW** [1] implémentée dans le code **Wien2k** [2].

Dans ce chapitre, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la composé **LaCrO<sub>3</sub>** dans la structure orthorhombique sont examinées en utilisant la méthode de l'onde plane linéairement augmentée (FP-LAPW) intégrale dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Paramètre du réseau à l'équilibre, les structures de bande électroniques, la densité de charge, la densité totale et partielle des états et les propriétés magnétiques des composés mentionnés ci-dessus sont évalués à l'aide de l'approximation **GGA+U**, où **U** est le paramètre Hubbard [3] qui prend en compte la répulsion de coulomb entre les électrons 3d/4f très localisés.

Et nous avons également utilisé pour le calcul des propriétés électroniques et magnétique, le potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson (**TB-mBJ**) proposé par Tran et Blaha [4], Cette dernière approche notée (**mBJ**) fournit les meilleurs gaps. Finalement, on a fait une comparaison de nos résultats obtenus avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

### II. Détails de calcul :

Dans ce mémoire, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k, qui est une implémentation de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT [5]. La fonction d'échange-corrélation a été calculée par l'approximation du gradient généralisé (**WC-GGA**) de Wu et Cohen [6], et les approximation **GGA+U** et **TB-mBJ**, où **U** est le paramètre de la répulsion électrostatique dans l'hamiltonien de Hubbard (Anisimov et *al*, (1991)) [7]. Le rôle de **GGA + U** est de traiter les interactions coulombiennes sur site dans les orbitales localisées (telles que les orbitales d dans les métaux de transition) avec un terme supplémentaire de type Hubbard **U** [8],[9]. Pour le composée **LaCrO<sub>3</sub>**, nous avons utilisé les valeurs de **U** comme suit ; **U = 7.5 eV** pour de lanthane (La) [10], et un paramètre **U = 3.5 eV** pour de chrome (Cr) [11-12].

## Chapitre III : Résultats ET Discussion

Dans la méthode (FP-LAPW), la maille 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  $R_{MT}$ , **(ii)** la région interstitielle (la région restante).

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 :

**1-** Les rayons de Muffin-tin ( $R_{MT}$ ), donnés en unités atomiques (u.a). Le choix des  $R_{MT}$  est basé sur deux critères :

- ✓ S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons dans la sphère (Muffin-tin).
- ✓ Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

**2-** Le nombre de points  $k$  ( $N_{kpt}$ ) considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

**3-** Le paramètre de coupure  $RK_{max} = R_{MT}^{min} * K_{max}$ ,  $R_{MT}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

Dans ce travail les ondes planes sont limitées à  $R_{MT} \times k_{max} = 7$  (ou  $R_{MT}$  est le plus petit rayon des sphères MT et  $k_{max}$  est le maximum du vecteur d'onde  $K$ ). Pour l'intégration on a utilisé une maille de  $8 \times 8 \times 5$  points  $k$  ( $N_{kpt}$ ) dans la première zone de Brillouin. Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin ( $R_{MT}$ ) des atomes La, Cr et O dans le composé **LaCrO<sub>3</sub>** sont respectivement 2.5, 1.9 et 1.6 Bohr.

La configuration électronique de chaque élément est :

La : [Xe] 5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>4f

Cr: [Ar] 3d<sup>5</sup> 4s<sup>1</sup>

O: [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>

### II.1. Structure cristallographique :

Le composé LaCrO<sub>3</sub> cristallise dans la structure orthorhombique (groupe d'espace Pbnm) [13]. Les ions du lanthane sont entourés par des octaèdres de CrO<sub>6</sub> qui sont liés entre eux par les coins selon les trois axes cristallins (**Figure II.1**). Les positions atomiques pour la distorsion de Pbnm sont détaillées dans le **tableau II.1**

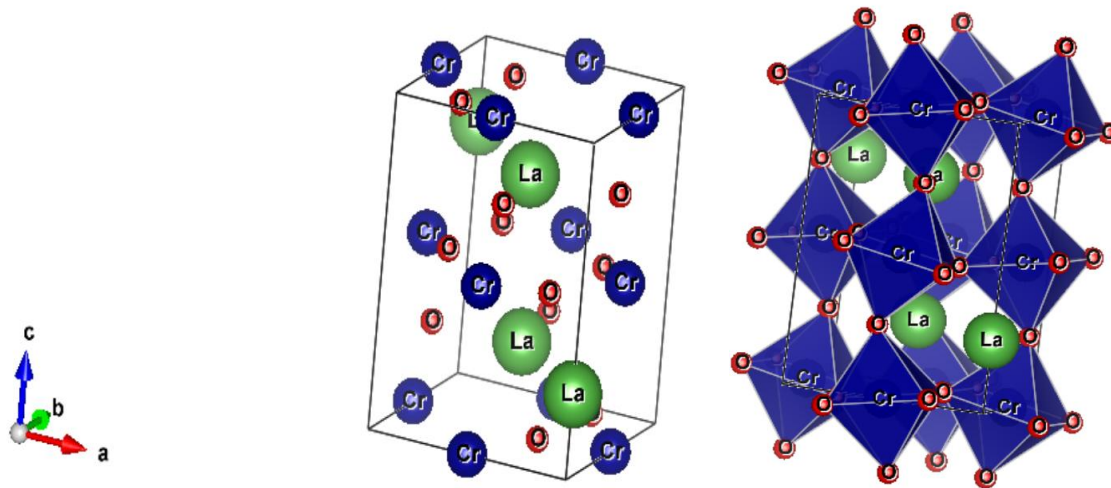


Figure II.1 : représente la structure de la maille orthorhombique  $\text{LaCrO}_3$

Tableau II.1 : Positions atomiques de la maille orthorhombique  $\text{LaCrO}_3$

Position	X	Y	Z
La1	0.99230	0.01560	0.25000
O2	0.72640	0.27460	0.03340
Cr1	0.00000	0.50000	0.00000
O1	0.06750	0.48370	0.25000

### II.2. Propriétés structurales :

Comme on a expliqué au parvant dans le code **wien2k** on commence par la création du fichier (struct), à partir des données intrinsèques des éléments (méthode *ab initio*) qui constituent la maille élémentaire du matériau avec les données structurales (positions atomiques, groupe de symétrie spatial, rayon muffin-tin de chaque atome, et paramètre du réseau).

Après la définition de la structure on passe à l'étape d'initialisation du calcul qui consiste à vérifier : le chevauchement entre les atomes, la symétrie, l'énergie de séparation entre les états du cœur et les états de valence, ainsi que la détermination de  $R_{\text{MTKMAX}}$ , du nombre de points  $k$  et le type du potentiel d'échange corrélation.

Après avoir fini l'initialisation on passe à l'optimisation de l'énergie totale, pour le système orthorhombique, consiste à mesurer l'évaluation de l'énergie totale du système en fonction de volume (avec rapport  $c/a$  et le rapport  $b/a$  constant), Puis l'évaluation de l'énergie totale du système en fonction du rapport  $c/a$  (à volume et rapport  $b/a$  constant) puis l'évaluation de l'énergie totale du système en fonction du rapport  $b/a$  (à volume et rapport  $c/a$  constant).

## Chapitre III : Résultats ET Discussion

Puis on ajuste les points  $E_{\text{tot}}(V)$  calculés par rapport à l'équation d'état de Murnaghan [14] afin qu'on puisse déterminer les propriétés structurales à l'équilibre : le paramètre du réseau  $a_0$ , le module de compression  $B_0$  (Bulk modulus) et sa dérivée,

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{9}{16}\right) \left(\frac{B}{14703.6}\right) V_0 \left[ \left( \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^3 B' + \left( \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \left( 6 - 4 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \right) \right] \quad (\text{II.1})$$

$B$  : est le module de compressibilité.

$B'$  : est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

$V$  : volume de la maille.

$E$  : énergie totale.  $E_0, V_0$ , (L'énergie et le volume d'équilibre).

Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par la courbure de la fonction ( $V$ ) au minimum

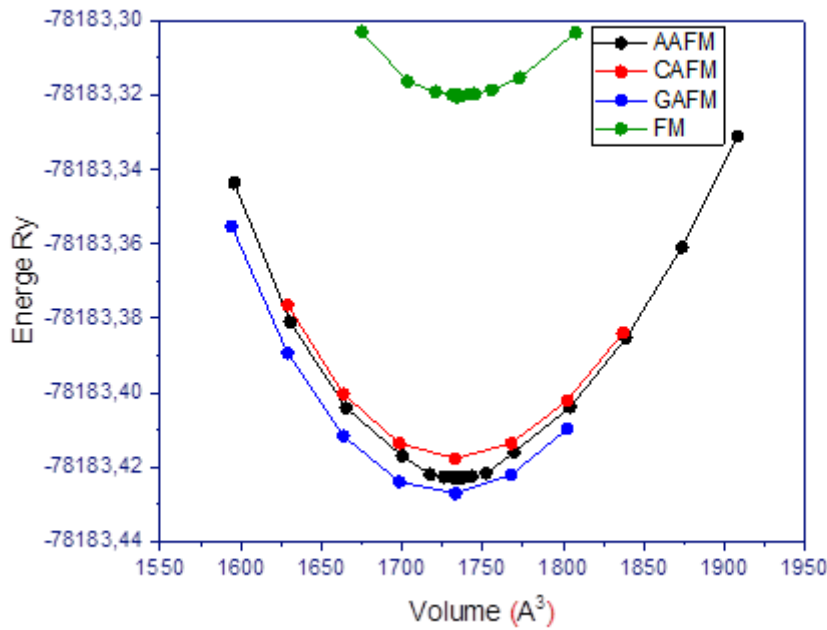
$V_0$ :

$$B_0 = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (\text{II.2})$$

La dérivée du module de compression  $B'$  est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$B' = \left( \frac{\partial B}{\partial p} \right)_{P=0} \quad (\text{II.3})$$

Les courbes représentant la variation de l'énergie en fonction du volume dans la phase orthorhombique obtenue par l'approximation **WC-GGA+U** sont représentées sur **La Figure (II.2)**. Les paramètres structuraux calculés tel que : des énergies de l'état fondamental ( $E_0$ ), le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$  au voisinage de l'équilibre sont regroupés dans **le tableau II.3**.



**Figure II. 2 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases magnétiques pour la pérovskite orthorhombique  $LaCrO_3$**

**Tableau 2 : Paramètres de réseau et les énergies totales des quatre arrangements de spin : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM-A, AFM-C et AFM-G)**

		$a(\text{Å})$	$\Delta a/a$ (%)	$b(\text{Å})$	$\Delta b/b$ (%)	$c(\text{Å})$	$\Delta c/c$ (%)
LaCrO <sub>3</sub> Ortho	Exp	5.514		5.478		7.752	
	FM	5.73429	3.995	5.66837	3.475	7.90837	2.017
	AAFM	5.73449	3.998	5.71380	4.297	7.83739	1.101
	CAFM	5.73641	4.033	5.70999	4.234	7.84000	1.135
	<b>GAFM</b>	<b>5.73641</b>	<b>4.034</b>	<b>5.70999</b>	<b>4.234</b>	<b>7.84000</b>	<b>1.135</b>
	Autre calcul <sup>(1)</sup> (PBE-GGA+U)	5.6139		5.5702		7.8942	

Nous remarquons la très bonne concordance de nos résultats avec les expérimentales pour le paramètre de réseau, pour la phase (G-AFM) les paramétré de réseau a, b et c sont surestime par rapport l'expérimentale avec une erreur ordre de 4.034%, 4.234% et 1.135% respectivement.

<sup>1</sup> Y. R. Li1, Z. T. Hou and all, «The structural properties of LaRO3 (R=Cr, Mn, Fe): a first-principles calculation», National Conference on Theory of Magnetism, IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 827 (2017) 012015



	E (eV)	$\Delta E$ ( $E_{FM} - E_{AFM}$ )	V	B	B'	
	FM	-78183,32014		1738,11952	198,9258	5
GGA+U	A-AFM	-78183,42232	0,10218	1732,09368	183,30425	5
	C-AFM	-78183,41777	0,09763	1732,27794	175,9028	4,63
	G-AFM	-78183,42715	0,10701	1728,2361	174,7647	4,71

Selon le courbe schématique dans la **Figure II. 2**, et le résultat regroupé dans le **Tableau II.3**, on remarque que l'énergie de l'état fondamental est minimale à la phase antiferromagnétique **AFM de type G (G-AFM)**.

Globalement, les résultats obtenus sont proches des valeurs expérimentales [15] et théoriques précédemment publiées [16].

### II.2. Les propriétés électroniques :

Pour déterminer les propriétés électroniques d'un matériau, nous avons principalement besoin des données sur les structures des bandes (SB), les densités des états (DOS) et La densité de charge électronique. L'étude de ces propriétés nous permet de comprendre la nature des liaisons chimiques entre les différents éléments constituant le matériau, la nature et la valeur de l'énergie de gap, la contribution orbitale de chaque atome dans la bande de conduction et la bande de valence et les états qui sont responsable de la conduction dans le matériau. Dans cette étude, les composés étudiés sont magnétiques, par conséquent les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-haut et spin-bas indépendamment.

#### Structure de bandes :

Dans un cristal, une bande d'énergie électronique résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. Les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti- liantes forment la bande de conduction. Ces deux sont séparées par une bande d'énergie interdite dite « gap » de largeur  $E_g$ . Ce dernier est défini par la différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. La structure de bandes est essentielle pour l'étude des propriétés électroniques. Suivant son degré de remplissage dans l'état fondamental, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de différents dispositifs.

La représentation des bandes d'énergie donne les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  dans l'espace réciproque. Les directions de plus hautes symétries dans la



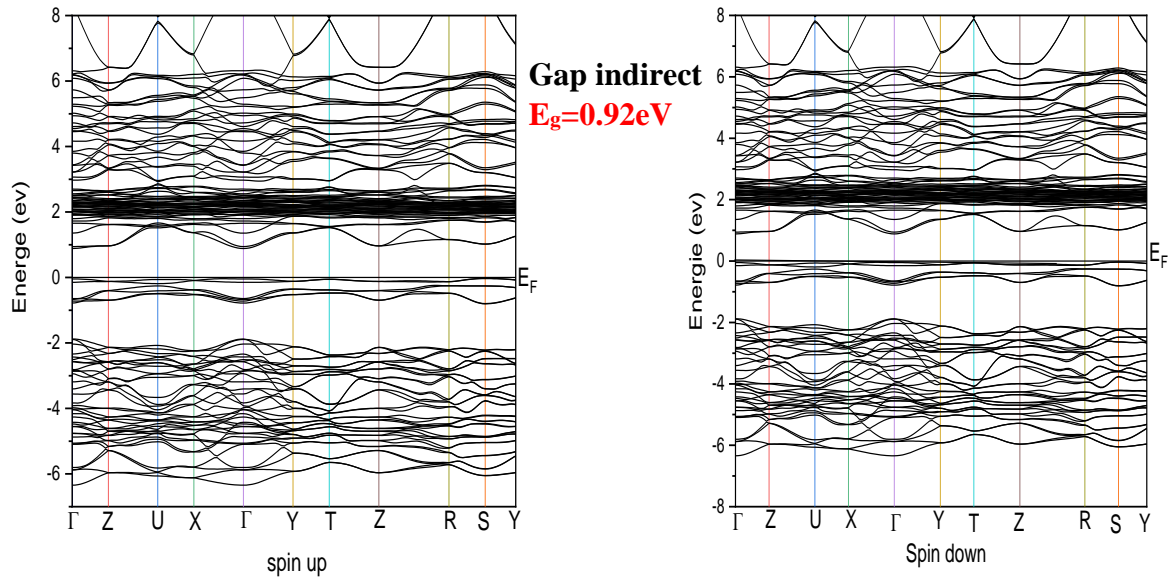


Figure II. 5 : Structures de bande calculées de  $\text{LaCrO}_3_{\text{GAFM}}$  en utilisant GGA+U

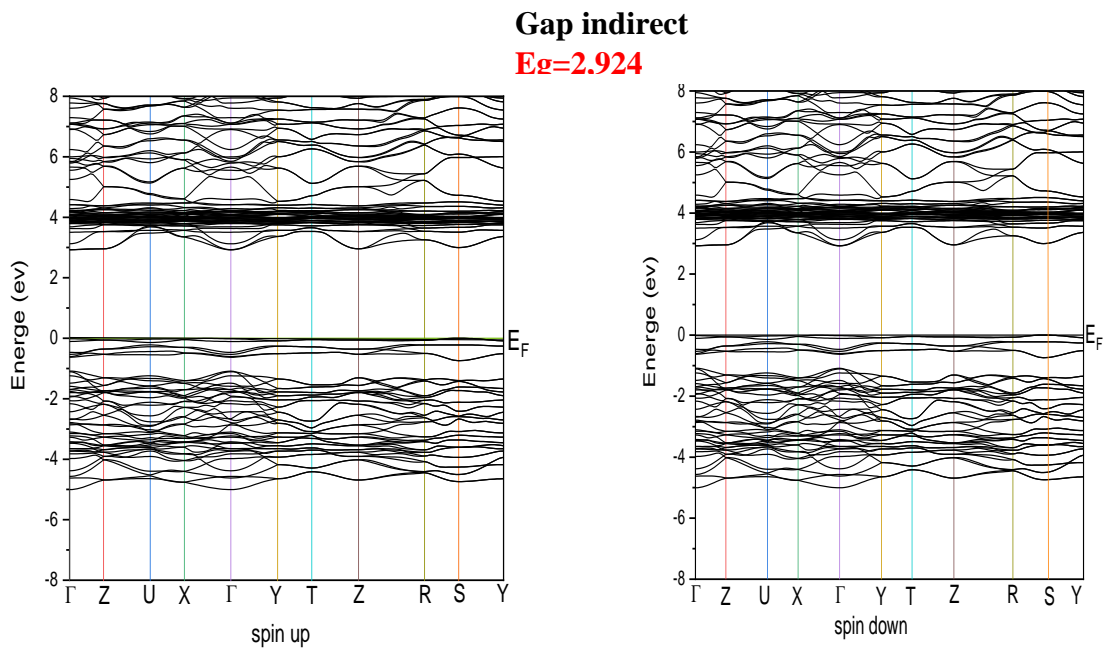


Figure II. 6 : Structures de bande calculées de  $\text{LaCrO}_3_{\text{GAFM}}$  en utilisant TB-mBJ

## Chapitre III : Résultats ET Discussion

**Tableau II.4 :** Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour  $\text{LaCrO}_3$ .

		<b>LaCrO<sub>3</sub></b> <b>(La structure Orthorhombique)</b>
	<b>Expérimental</b>	2.8 <sup>(2)</sup>
<b>Notre calcul</b>	<b>GGA+U</b>	0.92 (S_ $\Gamma$ )
	<b>TB-Mbj</b>	2,924 (S_ $\Gamma$ )
	<b>DX/X %</b>	4,42%
<b>Autre calcul</b>	<b>PBE-GGA+U</b>	2.79 <sup>(3)</sup> (S_ $\Gamma$ )

On remarque que, La structure de bande de notre composé  $\text{LaCrO}_3$  orthorhombique calculées par l'approximation TB-mBJ possèdent un gap indirect (S\_  $\Gamma$ ) de valeur 2,924 (eV) Ces valeurs trouvées sont en accord rapport à l'expérimental 2.8 (eV) avec une erreur d'environ 4,42%

### La Densité d'Etats :

La densité électronique des états (*Density Of States* « DOS ») est l'une des propriétés électroniques les plus intéressante dans la physique de l'état solide. On peut la considérer comme un moyen de déchiffrement de la structure de bande. En effet, elle nous permet de connaître la nature et les états responsables des liaisons, le type d'hybridation, de déterminer le caractère prédominant pour chaque région et aussi de calculer la valeur de l'énergie de la bande interdite à partir des données de la DOS.

Nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) dans la phase magnétique stable (G-AFM) de composé  $\text{LaCrO}_3$  en utilisant la **GGA+U** et **TB-mBJ**. Nous avons représenté seulement les résultats avec l'approximation **GGA+U** parce que sont similaire avec la TB-mBJ avec des différences légers dans les positions des états.

Les densités d'états projetées dans l'intervalle [-16, 11] eV sont illustrés dans le **Figure II.7**. L'énergie du niveau de Fermi (EF) est indiquée par une ligne verticale discontinue située à 0.0

<sup>2</sup> Peter V. Sushko, Liang Qiao and all «Multiband Optical Absorption Controlled by Lattice Strain in Thin-Film  $\text{LaCrO}_3$ » physical review letters, PRL 110, 077401 (2013)

<sup>3</sup> S. Dabaghmanesh, N, Sarmadian and all, «First principles study of p-type defects in  $\text{LaCrO}_3$ », Physical Chemistry Chemical Physics · August 2017.

## Chapitre III : Résultats ET Discussion

eV ( $E_F = 0.0$  eV). Nous pouvons distinguer, deux régions de valence importantes appelées ( $BV_1$  et  $BV_2$ ), et région de conduction (BC) :

- La première bande de valence ( $BV_1$ ) est située entre -16 et -15 eV dominée par les états 2s (O) avec une modeste contribution des états 6p (La).
- La deuxième bande de valence ( $BV_2$ ) est située entre -6 et -2 eV est principalement constitué de 2p (O) avec une très forte contribution des états 3d (Cr), 3(Dt2g et Deg) et une légère contribution des états 4f (La) et 5d (La).
- La troisième bande de valence ( $BV_3$ ) est située entre -1 et 0 eV : est composés par les états Dt2g(Cr) avec une faible contribution des états 4f(La) et 2p(O).
- La première bande de conduction ( $BC_1$ ) est située entre 1 et 3 eV est principalement constitué de 4f (La) et 3d (Cr) contribution très forte et une légère contribution d'état 2p (O).
- La deuxième bande de conduction ( $BC_2$ ) est située entre 3 et 6 eV est formée essentiellement des états 5d(La) et 3d (Cr) et une légère contribution d'état 2p(O)

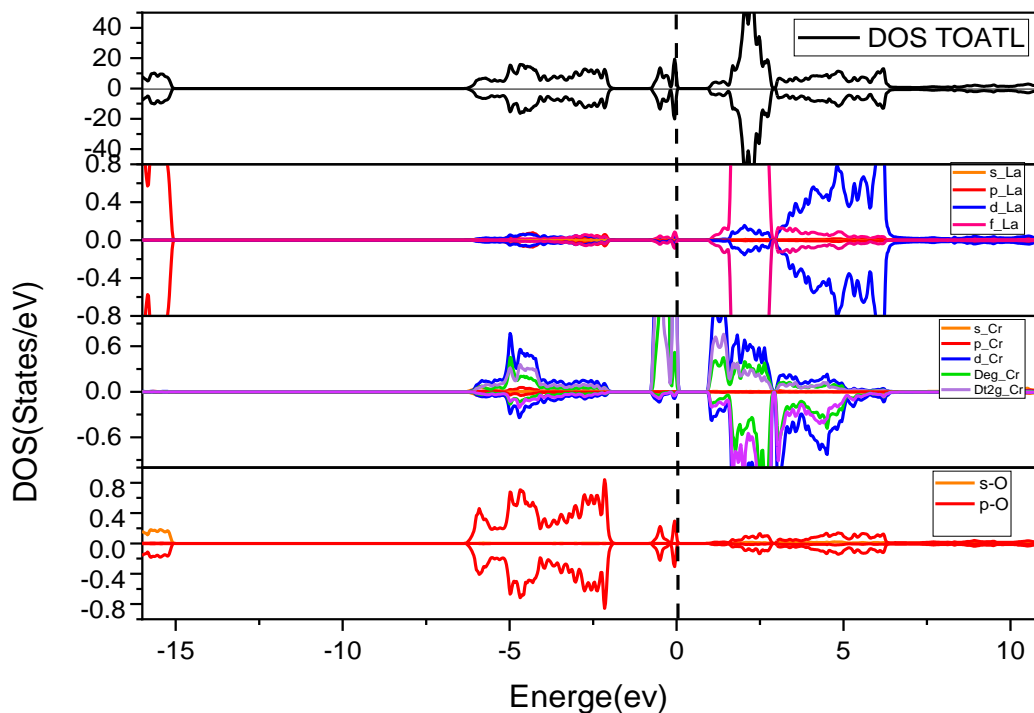
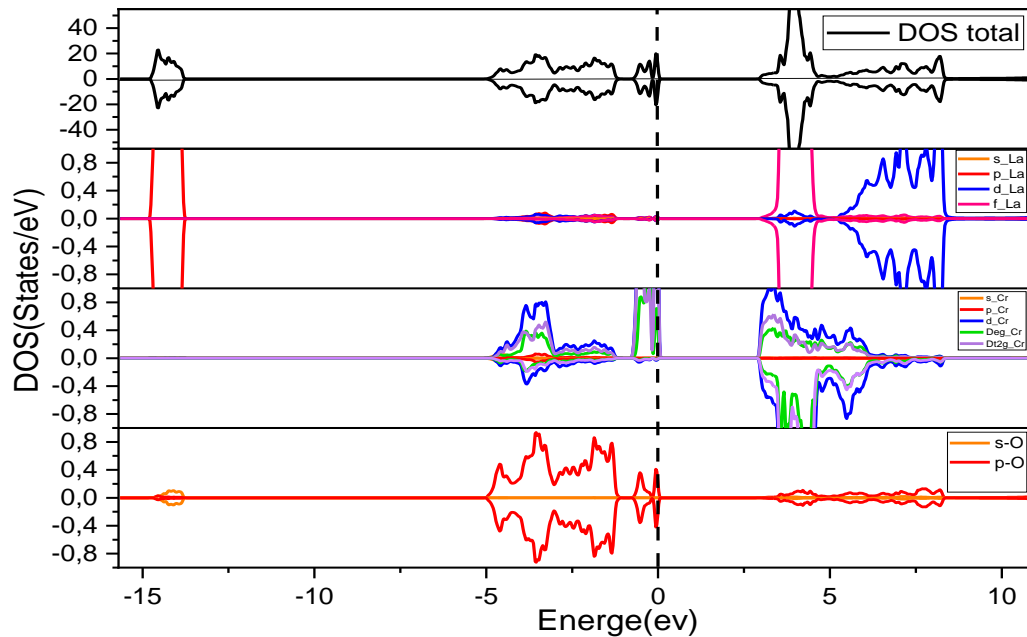


Figure II.7 : Densité d'états Totale et Partielle des états de  $LaCrO_3$  orthorhombique calculée par GGA+U pour les spins up et down dans la phase G-AFM



**Figure II.8 :** Densité d'états Totale et Partielle des états de  $\text{LaCrO}_3$  orthorhombique calculée par TB-mBJ pour les spins up et down dans la phase G-AFM

### ✚ Densité de charge :

Pour donner une bonne description pour les liaisons chimiques dans  $\text{LaCrO}_3$ , nous avons calculé la densité de charge de ce matériau. Les cartes de la densité de charge servent comme un outil complémentaire pour parvenir à une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié et par conséquent sur la nature ionique ou covalente des liaisons. La densité de charge électronique est définie comme étant la probabilité de trouver un électron de charge «  $e$  » dans une région de l'espace.

Les figures II.9, II.10 sont représentés le contour de la densité de charge électronique de la phase orthorhombique du  $\text{LaCrO}_3$  par GGA+U et TB-mBJ.

Nous observons similitudes entre les résultats obtenus pour le composé  $\text{LaCrO}_3$ , ce dernier possède une légère déviation de contour le la liaison La-O par apport TB-mBJ.

Elle indique qu'il existe une liaison entre Cr et O à caractère covalent. Cependant, La répartition de charge entre l'atome de (La) et l'atome (O) ce qui indique la présence d'un double caractère ionique-covalent de la liaison La-O, On signale que le caractère ionique dans la liaison La-O est plus grand.

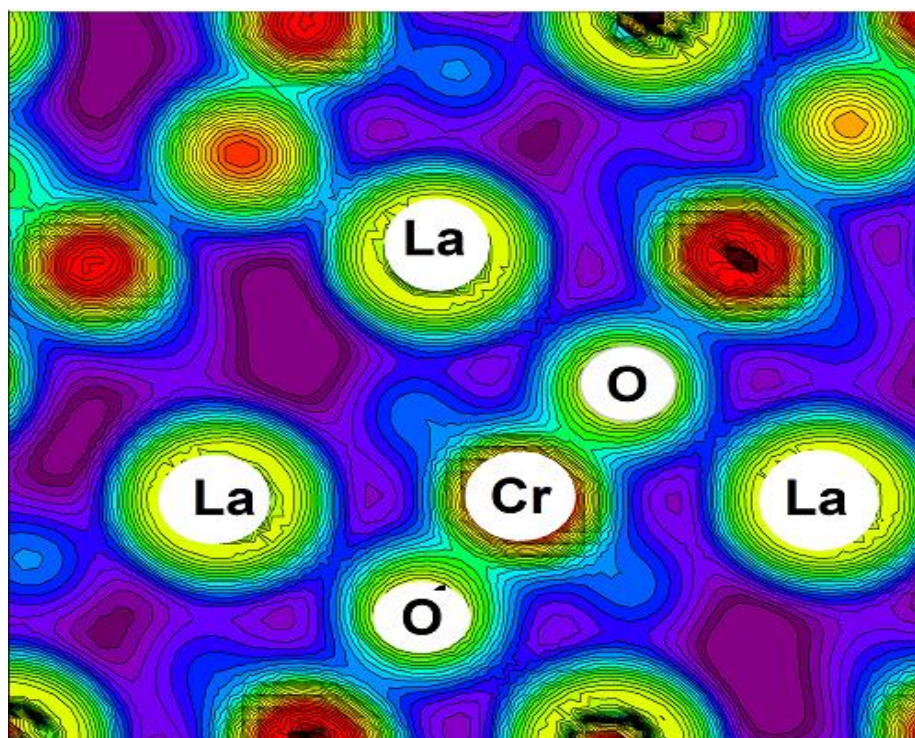


Figure II.9: La densité de charge de  $\text{LaCrO}_3$  orthorhombique dans la configuration  $G\text{-AFM}$  calculée par  $GGA+U$

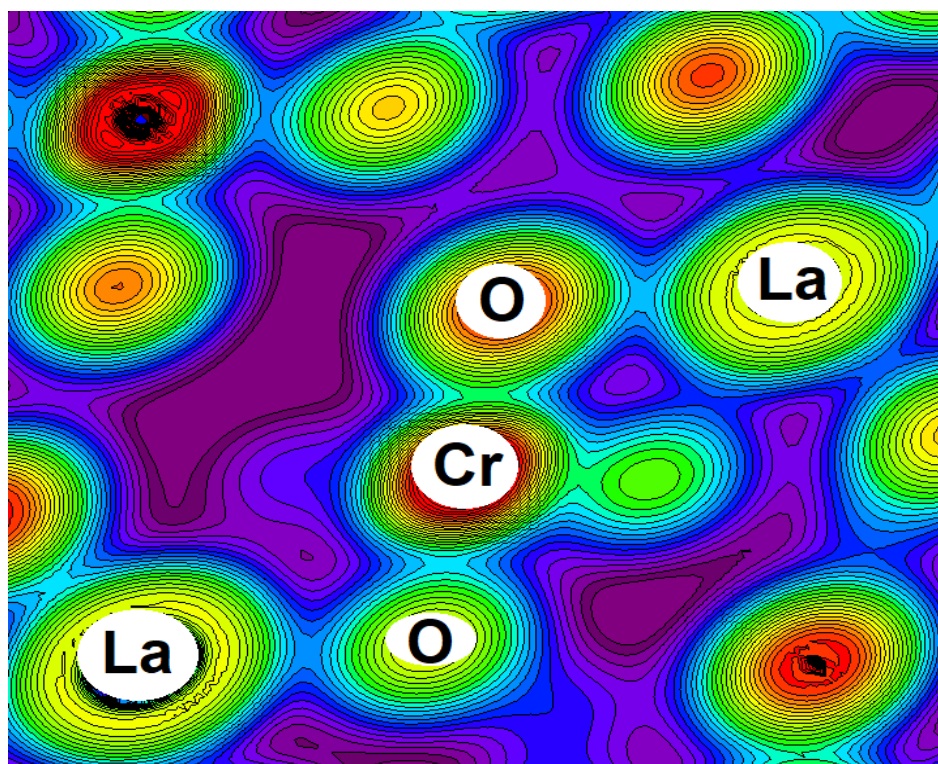


Figure II.10: La densité de charge de  $\text{LaCrO}_3$  orthorhombique dans la configuration Calculée par  $TB\text{-}mBJ$

### II.2. Propriétés magnétiques :

Le moment magnétique est l'une des propriétés les plus importantes pour l'étude des matériaux magnétique en générale. Ainsi, nous avons effectué les calculs des moments magnétiques total du composé  $\text{LaCrO}_3$  orthorhombique dans les phases (FM, A-AFM, C-AFM et G-AFM) et des moments magnétiques partiels des atomes La, Cr, et O dans les sphères de muffin-tin et dans le site interstitiel en utilisant le deux approximations **GGA+U** et **TB-mBJ**. Les résultats de ces calculs sont représentés dans **Tableau II.5**.

Le **Tableau II.5** montre que, le moment magnétique total de chaque composé est dû principalement au moment magnétique du chrome avec une très légère contribution de la région interstitiel dans La phase la plus stable de  $\text{LaCrO}_3$  est la phase G-AFM.

La valeur du moment partiel l'atome Cr égal à **2,3815  $\mu_B$** , **2,54  $\mu_B$** . Sa valeur a été calculée à l'aide des deux approximations la GGA+U et TB-mBJ respectivement .tel que  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr.

Les résultats obtenus avec **TB-mBJ** sont plus proches des valeurs expérimentales.

**Tableau II.5:** Moment magnétique total ( $M_{\text{total}}$ ), local et interstitiel ( $M_{\text{int}}$ ) calculé pour le  $\text{LaCrO}_3$  par l'approximation GGA+U.

		$\mu_{\text{La}}$	$\mu_{\text{Cr}}$	$\mu_{\text{O}}$	$\mu_{\text{Total}}$	$\mu_{\text{int}}$	
<b>LaCrO3 Ortho</b>	<b>Exp [15]</b>		2.63				
	<b>GGA+U</b>	<b>FM</b>	0.04217	0.02548	0.02920	12.001	1.54661
		<b>AAF</b>	0	2.49127			
		<b>CAF</b>	0	2.4318	0.0189	0	0
	<b>GAFM</b>	<b>GGA+U</b>	0	2.4148	0.03633	0	0.00046
		<b>TB-mBJ</b>	0	2.3815	0	0	0.00002
	<b>Autre calcul<sup>(4)</sup> GGA+U</b>			3		0	0

<sup>4</sup> B. Tiwari, M. S. Ramachandra Rao and all. « Ground state electronic and magnetic properties of  $\text{LaCrO}_3$  system », Advanced Materials Research Vol 585 (2012) pp 274-278

## Chapitre III : Résultats ET Discussion

---

### Reference:

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864. J. P. Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45. (1992) 13244.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [3] H. Shi, P. Zhang, S. Li, S. Hu, B. Sun, B. Wang, Phys Lett A 373, 3577–3581 (2009).
- [4] Tran, F. and P. Blaha, *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential*. Physical review letters, 2009. **102**(22): p. 226401.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [6] Wu, Z. and R.E. Cohen, *More accurate generalized gradient approximation for solids*. Physical Review B, 2006. 73(23): p. 235116.
- [7] V. I. Anisimov, J. Zaanen, Andersen, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. Phys. Rev. B 1991, 44, 943–954.
- [8] A. I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, Density functional theory and strong interactions: orbital ordering in Mott–Hubbard insulators. Phys. Rev. B 1995, 52, R5467–R5470.
- [9] L. Wang, T. Maxisch and G. Ceder, Physical Review B, 2006, 73,195107.
- [10] Y.-L. Lee, J. Kleis, J. Rossmeisl and D. Morgan, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 2009, 80, 224101.
- [11] H.J. Monkhorst, and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 1976. 13(12): p. 5188-5192.
- [12] Khattak, C. P.; Cox, D. E. Structural studies of (La, Sr) CrO<sub>3</sub> system. Mater. Res. Bull. 1977, 12, 463-471.
- [13] Z.A , Zaitesev, A.L, Litvin , S.S, Ostapenko, Crystal structure of lanthanum chromite, 1977.
- [14] Mahapatra A, Mitra A, Mallick A, Ghosh M, Chakrabarti P 2016 *Materials Letters* 169 160.
- [15] B. Tiwari, M. S. Ramachandra Rao and all. « Ground state electronic and magnetic properties of LaCrO<sub>3</sub> system », Advanced Materials Research Vol 585 (2012) pp 274-278
- [16] M. Tseggai, P. Nordblad, R. Tellgren, H. Rundlof, G. Andre and F., Bouree, J. Alloys Compd., 2008, 457, 532–540

# Conclusion général

---

## Conclusion générale :

Dans le présent travail, nous avons effectué une série de calcul de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code **Wien2k**, avec l'approximation du gradient généralisée (**WC-GGA+U**) comme potentiel d'échange-corrélation pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, des pérovskites **LaCrO<sub>3</sub>**. Les résultats obtenus sont résumés comme-suit :

- ✓ Tout d'abord, nous sommes intéressés aux propriétés structurales (paramètre du réseau à l'équilibre) et à la phase magnétique la plus stable de composé **LaCrO<sub>3</sub>**. Nous avons trouvé que **LaCrO<sub>3</sub>**, est stable à la phase antiferromagnétique type **G(G-AFM)**, ces résultats montrent que Les paramètres structuraux obtenus pour **GGA+U** sont proches de celles résultant de données expérimentales.
- ✓ Les calculs effectués sur la structure électronique, à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS), ont montré un caractère semi-conducteur a une bande interdite de **E<sub>g</sub> = 0,92 eV**. Il faut remarquer que les valeurs des gaps énergétiques déterminées à partir des approximations **WC-GGA+U** sont assez faibles. Cependant l'utilisation de l'approximation **TB-mBJ** a amélioré les valeurs des gaps de façon considérable tell que le gap interdite **E<sub>g</sub> = 2,924eV**. Il faut signaler aussi que les liaisons dans **LaCrO<sub>3</sub>** se caractérise par une mixture covalente-ionique, avec la prédominance de la liaison covalente.
- ✓ Concernant les propriétés magnétiques, Les moments magnétiques totaux des atomes Cr, La et O sont calculés pour le **LaCrO<sub>3</sub>**. On a remarqué dans La phase la plus stable de **LaCrO<sub>3</sub>** est la phase **G-AFM** Le moment total dans cette phase est nul donc on s'intéresse au moment total du métal de transition Cr par **GGA+U** et **TB-mBJ**.



## Perspective

---

### Perspective :

Cette étude se poursuivra pour aborder des questions restées sans réponse. Elles ouvriront d'autres perspectives prometteuses et répliqueront à d'autres ambitions. Il serait intéressant d'étendre nos calculs à d'autres propriétés telles que les propriétés optiques et les propriétés mécaniques (les constantes élastique, L'anisotropie élastique, la Vitesses d'ondes élastiques isotropes et la température de Debye). Ainsi que l'étude des autres phases de ce composé **LaCrO<sub>3</sub>** (Rhomboédrique et Cubique).

Et l'objectif ultime de cette étude est de mieux comprendre les propriétés physiques de **LaMO<sub>3</sub>** à base du Cr et par la suite nous pouvons continuer à faire varier le cation M avec d'autres cations de transition (Fe, Co et Ni) qui forment donne naissance à de nouveaux dispositifs électroniques et ouvre la voie à un domaine d'application très large.

## المخلص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية والمغناطيسية لبيروفسكيت  $\text{LaCrO}_3$  وذلك باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكلي (FP-LAPW) في نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المدرجة في برنامج Wien2k. كمون التبادل والترابط عولج بتقريبين GGA+U و TB-mBJ. اظهرت النتائج التي حصلنا عليها ان المركب  $\text{LaCrO}_3$  مستقرة في الطور المغناطيسي (AFM) antiferromagnétique من نوع G. بالنسبة للخصائص الالكترونية، تشير نتائجنا الى ان المركب المدروس له طابع شبه موصل ذات فجوة طاوقية غير مباشرة. وفي دراسة لطبيعة الروابط بين الذرات وجود الطبيعة التساهمية والأيونية في الروابط الكيميائية. أما بالنسبة للخصائص المغناطيسية، فان العزم المغناطيسي الكلي يرجع بشكل أساسي الى العزم المغناطيسي للمعدن الانتقالي الكروم Cr.

**الكلمات المفتاحية:** بيروفسكيت، الكثافة الوظيفية (DFT)، antiferromagnétique (AFM)، GGA+U.

## Résumé :

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, de pérovskites  $\text{LaCrO}_3$  avec structure orthorhombique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par deux approximation GGA+U et TB-mBJ. Les résultats que nous avons obtenus ont montré que le composé  $\text{LaCrO}_3$  est stables dans la phase antiferromagnétique (AFM) de type G. Pour les propriétés électroniques nos résultats indiquent que ce composée étudiés possèdent un caractère semi-conducteur à gap indirect. Dans une étude de la nature des liaisons entre atomes, l'existence du caractère ionique-covalent dans les différentes liaisons. Quant aux propriétés magnétiques, le moment magnétique total est principalement dû au moment magnétique du métal de transition Cr.

**Mots clés :** pérovskites, la fonctionnelle de la densité (DFT), antiferromagnétique, GGA+U

## Abstract:

In this work we have studied the structural, electronic, magnetic, of the perovskite  $\text{LaCrO}_3$  with orthorhombic structure, using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in the framework of the density functional theory (DFT) as implemented in the Wien2k code. The exchange and correlation potential is treated by two approximations GGA + U and TB-mBJ. The obtained results showed that  $\text{LaCrO}_3$  is stable in type G antiferromagnetic phase (AFM). For the electronic properties, our results indicate that this compound studied has a semiconductor character with indirect gap. In a study of the nature of the bonds between atoms, the existence of ionic-covalent character in the different bonds. As for the magnetic properties, the total magnetic moment is mainly due to the magnetic moment of the transition metal Cr.

**Keywords:** perovskite, Functional density (DFT), antiferromagnetic, GGA+U