

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Amar Telidji Laghouat



Faculté des Sciences
Département des Sciences de la Matière

No d'ordre :

Thèse

Présentée par

Melle Imane Koriba

Pour obtenir le Diplôme de Doctorat DLMD

Spécialité : Physique des matériaux

Investigation des propriétés physique de quelques matériaux pérovskites

Soutenue le

Devant le Jury composé de :

Mr Khenchoul Salah	MCA	UAT Laghouat	Président
Mr Bouhadda Youcef	D. de recherche	CDER/URAER Ghardaïa	Examineur
Mr Beladel Brahim	Professeur	U. Ziane Achour -Djelfa	Examineur
Mr Gueddouh Ahmed	MCA	UAT Laghouat	Examineur
Mr Guibadj Abdenacer	Professeur	UAT Laghouat	Encadreur
Mr Lagoun Brahim	MCA	UAT Laghouat	Co- Encadreur

Ils ont dit...

« Une personne qui n'a jamais commis d'erreurs n'a jamais tenté d'innover. »

Albert Einstein

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

Nelson Mandela

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

Madiou Diallo

Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a offert volonté et la patience pour terminer ce présent travail.

Le présent travail a été mené dans le Laboratoire Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université de Laghouat.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur **GUIBADJ Abdenacer**, Professeur à l'Université Ammar Telidji de Laghouat (UATL) de m'avoir fait l'honneur d'être mon encadreur et je tiens à le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires, sans quoi je n'aurais pu réaliser mon travail et mes calculs.

Je remercie chaleureusement mon codirecteur de thèse, Monsieur **Lagoun Brahim**, Maître de conférences à l'Université de Laghouat, pour son soutien dans les périodes difficiles et pour son optimisme et son enthousiasme constants. Et pour ses coups de main technique que pour les discussions qui m'ont beaucoup aidé.

Un grand merci à Monsieur **Khenchoul Salah**, Maître de conférences à l'université de Laghouat, pour avoir accepté de siéger dans mon jury et de l'avoir présidé.

Je remercie très vivement Monsieur **Bouhadda Youcef**, Directeur de recherche CDER/URAER à Ghardaïa, et Monsieur **Beladel Brahim**, Maître de conférences à l'université de Ziane Achour -Djelfa, et Monsieur **Gueddouh Ahmed**, Maître de conférences à l'université de Laghouat, pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger ma thèse en tant que rapporteurs.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde reconnaissance et ma haute considération à Monsieur **Cheriet Abderrahmane**, pour son aide, pour ses conseils et son encouragement permanent.

Je remercie vivement mes collègues qui m'ont soutenu pendant cette période. Pour leur précieuse aide technique et scientifique autant que pour les discussions enrichissantes qui m'ont beaucoup aidé à bien rédiger ma thèse de doctorat.

Enfin, je remercie tous ceux et toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin dans ce travail chacun à sa manière.

NOMENCLATURE UTILISEE

t	Facteur de tolérance.
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
E_{xc}	Energie d'échange et de corrélation.
R_{MT}	Rayon des sphères Muffin-Tin.
LDA	Approximation de la densité locale
LSDA	Approximation de la densité de spin locale.
GGA	Approximation du gradient généralisé.
mBJ	Beck-Johnson modifié.
APW	Onde plane augmentée.
FP-LAPW	Des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.
SCF	cycle auto cohérent.
BZ	zone de Brillouin.
E_F	Energie de Fermi.
B	Module de compressibilité.
Up/Dn	Spin Up/Spin Down.
FM	Ferromagnétique.
AFM	Antiferromagnétique.
μ_{tot}	Moment magnétique Total.
DOS	Densité d'états.
TDOS/PDOS	Densité d'états totale/ Densité d'états partielle
EOS	Equation d'état « <i>En anglais: Equation Of State</i> ».
BV	bande de valence.
BC	bande de conduction.

LISTE DES FIGURES

Figure I - 1	La pérovskite titanate de calcium (CaTiO_3)	06
	Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABX_3 cubique.	07
Figure I - 2	L'atome B à l'origine (octaèdres BX_6) (figure à gauche). L'atome A à l'origine de la maille (figure à droite)	
Figure I - 3	Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$).	08
Figure I - 4	Maille cubique de pérovskite simple ABO_3	09
Figure I - 5	Maille élémentaire d'une pérovskite orthorhombique.	11
Figure I - 6	Maille unitaire d'une pérovskite rhomboédrique de LaAlO_3 (R-c-167)	12
Figure I - 7	Cellule unitaire d'une pérovskite hexagonale (P63/mmc)	13
Figure I - 8	Maille élémentaire d'une pérovskite tétragonale (I4/mcm-140)	14
Figure I - 9	Les changements cristallographiques de l'oxyde BaTiO_3 .	15
Figure I - 10	Représentation schématique de la maille élémentaire du composé La_2CuO_4 .	17
Figure I - 11	Evolution du rayon ionique de la terre rare.	22
Figure I - 12	Schéma de la maille orthorhombique RMnO_3	23
Figure I - 13	La structure hexagonale RMnO_3	24
	a) niveaux d'énergie des atomes isolés, b) déplacement des niveaux d'énergie dues au potentiel électrostatique, c) Levée de dégénérescence des orbitales 3d en champ octaédrique, d-e) Effet Jahn-Teller au sein d'un complexe octaédrique.	26
Figure I - 14		
Figure I - 15	(a) les trois orbitales de la couche p de L'oxygène, (b) les cinq orbitales de la couche d de l'élément de transition.	27
Figure I - 16	le schéma des dipôles magnétiques dans un cristal paramagnétique ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique.	30
Figure I - 17	Les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson de super échange.	32
Figure I - 18	Mécanisme de double échange entre Mn^{+3} et Mn^{+4} d'après Zener.	33
Figure I - 19	Interaction de double échange entre un cation Mn^{+3} et un cation Mn^{+4} , dont les spins font un angle θ_{ij} entre $t_{ij}=b_{ij}\cos(\theta_{ij}/2)b_{ij}$ est la valeur maximale que la constante de couplage peut avoir, et correspond à des spins S_i et S_j , parallèles.	34
Figure II - 1	modélisation d'un Système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants (Approche de KS).	45
Figure II - 2	Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn Sham.	47
Figure II - 3	Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT». Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomique et en région interstitielle	55
Figure II - 4	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur	58
Figure II - 5	l'organigramme des programmes de Wien2K.	60
Figure III - 1	Structure orthorhombique, cubique et rhomboédrique du LaMnO_3	69

Figure III - 2	Représentation schématique des trois configurations magnétiques dans la structure orthorhombique de LaMnO_3 a) FM, b) A-AFM, c) C-AFM et d) G-AFM.	72
Figure III - 3	Représentation schématique des trois configurations magnétiques dans la structure cubique de LaMnO_3 a) FM b) AFM.	73
Figure III - 4	Représentation schématique des trois configurations magnétiques dans la structure rhomboédrique de LaMnO_3 a) FM b) AFM.	73
Figure III - 5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LaMnO_3 obtenue par l'approximation GGA+U (a) O- LaMnO_3 , (b) C- LaMnO_3 (c) R- LaMnO_3 .	74
Figure III - 6	Première zone de Brillouin pour un système orthorhombique cubique et hexagonale	76
Figure III - 7	Position des bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant	77
Figure III - 8	La structure des bandes du composé O- LaMnO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ	79
Figure III - 9	La structure des bandes du composé C- LaMnO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ	80
Figure III - 10	La structure des bandes du composé R- LaMnO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ	80
Figure III - 11	DOS total et Partielle du composé O- LaMnO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ.	83
Figure III - 12	DOS total et Partielle du composé C- LaMnO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ.	84
Figure III - 13	DOS total et Partielle du composé R- LaMnO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ.	84
Figure III - 14	La densité électronique du composé LaMnO_3 obtenu par l'approche GGA+U a) O- LaMnO_3 b) C- LaMnO_3 c) R- LaMnO_3	85
Figure III - 15	2D-: Module de Young E de LaMnO_3 (a: orthorhombique, b: cubique, c: rhomboédrique).	94
Figure III - 16	3D-: Module de Young E de LaMnO_3 a) : orthorhombique, b) : cubique, c) : rhomboédrique).	95
Figure III - 17	2D- Module de compressibilité B de LaMnO_3 a) : orthorhombique, b) : rhomboédrique).	95
Figure III - 18	3D- Module de compressibilité B de LaMnO_3 a) : orthorhombique, b) : rhomboédrique).	95
Figure VI - 1	Représentations schématiques de l'arrangement des spins de l'élément Cr dans les états a) FM, b) A-AFM, c) C-AFM and d) G-AFM du composé O- LaCrO_3 .	107
Figure VI - 2	Représentations schématiques de l'arrangement des spins de l'élément Cr dans les états a) A-AFM, b) C-AFM and c) G-AFM du composé C- LaCrO_3 .	107
Figure IV - 3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LaCrO_3 obtenue par l'approximation GGA+U (a) O- LaCrO_3 , (b) C- LaCrO_3 .	108
Figure VI - 4	La structure des bandes du composé O- LaCrO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ	109

Figure VI - 5	La structure des bandes du composé C-LaCrO ₃ en utilisant : GGA+U et TB-mbj	110
Figure VI - 6	Total and partial densities of O-LaCrO ₃ states.	111
Figure VI - 7	Total and partial densities of C-LaCrO ₃ states.	112
Figure VI - 8	La densité électronique du composé LaCrO ₃ obtenu par l'approche GGA+U.	113
Figure VI - 9	Parties imaginaire $\varepsilon_i(\omega)$ et réelle $\varepsilon_r(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le composé LaCrO ₃ .	115
Figure VI - 10	Propriétés optiques calculées pour LaCrO ₃ en fonction de l'énergie du photon incident (eV): coefficient d'absorption α (10 ⁴ /cm), réflectivité R , perte d'énergie L et indice de réfraction n .	116
Figure VI - 11	Module de Young E de (a) O-LaCrO ₃ et (b) C-LaCrO ₃ .	121
Figure VI - 12	Module de Young E de (a) O-LaCrO ₃ (a) et (b) C-LaCrO ₃ .	121
Figure VI - 13	Module de compressibilité B de O-LaCrO ₃ .	122
Figure V - 1	Evolution du nombre de publications sur LaFeO ₃ par année	128
Figure V - 2	Structure cristalline du LaFeO ₃ dans la phase a) orthorhombique et b) cubique.	129
Figure V - 3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LaFeO ₃ obtenue par l'approximation GGA+U (a) O-LaFeO ₃ , (b) C-LaFeO ₃ .	131
Figure V - 4	La structure des bandes du composé O-LaFeO ₃ en utilisant : GGA+U et TB-mBJ	134
Figure V - 5	La structure des bandes du composé O-LaFeO ₃ en utilisant : GGA+U et TB-mBJ	134
Figure V - 6	Total and partial densities of O-LaFeO ₃ states.	136
Figure V - 7	Total and partial densities of C-LaFeO ₃ states.	137
Figure V - 8	La densité électronique du composé LaFeO ₃ obtenu par l'approche GGA+U.	137
Figure V - 9	Parties imaginaire $\varepsilon_i(\omega)$ et réelle $\varepsilon_r(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le composé LaFeO ₃ .	140
Figure V - 10	Propriétés optiques calculées pour LaFeO ₃ en fonction de l'énergie du photon incident (eV): coefficient d'absorption α (10 ⁴ /cm), réflectivité R , perte d'énergie L et indice de réfraction n .	140
Figure V - 11	Module de Young E de (a) O-LaFeO ₃ et (b) C-LaCrO ₃ .	144
Figure V - 12	Module de Young E de (a) O-LaFeO ₃ et (b) C-LaFeO ₃ .	144
Figure V - 13	Module de compressibilité B de O-LaFeO ₃ .	144

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I - 1	donne l'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.	10
Tableau I - 2	Positions atomiques d'une pérovskite orthorhombique	11
Tableau I - 3	donnant les positions atomique d'une pérovskites rhomboédriques (R3c-167)	12
Tableau I - 4	Positions atomique dans la pérovskite hexagonale (P63 /mmc)	13
Tableau I - 5	positions atomique de la pérovskites tétragonale BaTiO ₃ (P4mm-(51))	14
Tableau I - 6	Quelques applications importantes de la pérovskite structurée et de leurs propriétés	20
Tableau II - 1	Quelques inconvénients pour chaque approximation.	50
Tableau III - 1	Positions atomiques de la structure orthorhombique, cubique et rhomboédrique du LaMnO ₃	69
Tableau III - 2	Les valeurs des RMT Le nombre de k-points et La configuration électroniques pour chaque élément utilisé pendant nos calculs.	70
Tableau III - 3	L'énergie totale (Ry) et le volume (a.u. ³) de LaMnO ₃ (orthorhombique, cubique et rhomboédrique) en utilisant l'approximation GGA+U.	73
Tableau III - 4	Paramètres du réseau, module de compressibilité B sa dérivée B' pour LaMnO ₃ (orthorhombique, cubique et rhomboédrique) dans les phases ferromagnétique et antiferromagnétique en utilisant l'approximation GGA+U	74
Tableau III - 5	Les longueurs de liaison théoriques et expérimentales des O-LaMnO ₃ , C-LaMnO ₃ et R-LaMnO ₃ .	75
Tableau III - 6	Différents points de symétrie pour différentes structures	76
Tableau III - 7	La bande interdite semi-métallique E _{HM} (eV), de la bande interdite à spin minoritaire E _g (eV) et de la polarisation de spin P (%) au niveau de Fermi (E _F) de LaMnO ₃ (cubique et rhomboédrique) obtenus en utilisant GGA+U et TB-mBJ.	79
Tableau III - 8	Gaps énergétiques (E _g) de O-LaMnO ₃ en utilisant GGA+U and TB-mBJ.	79
Tableau III - 9	Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour LaMnO ₃ .	83
Tableau III -10	Les valeurs des moments magnétiques total et local pour les états FM et AAFM de LaMnO ₃	86
Tableau III -11	Paramètres de maille de LaMnO ₃ (orthorhombique, cubique et rhomboédrique), obtenus par l'approximation LDA+U.	87
Tableau III -12	Les constantes élastiques C _{ij} en (GPa) pour le composé LaMnO ₃	89
Tableau III -13	Module compressibilité B(GPa), modules de cisaillements G _V , G _R et G _H (GPa), module de young E(GPa), coefficient de poisson σ , et le rapport B/G	91
Tableau III -14	Anisotropie élastique A ₁ , A ₂ , A ₃ , A ^U , A _B and A _G de LaMnO ₃	93
Tableau III -15	La densité ρ (g/cm ³), La vitesse du son longitudinale v_l (m/s) transversale v_t (m/s) et moyenne v_m (m/s) et température de Debye θ_D en (K) du matériau LaMnO ₃	97
Tableau IV - 1	Positions atomiques de la structure orthorhombique et cubique du LaCrO ₃	104
Tableau IV - 2	Les valeurs des RMT Le nombre de k-points et La configuration électroniques pour chaque élément utilisé pendant nos calculs.	104
Tableau IV - 3	Énergie totale (Ry) et volume (a.u. ³) des différents états magnétiques (moment total et magnétique de l'atome de Cr en μ_B (magnéton de Bohr)).	105

Tableau IV - 4	Paramètres du réseau, module de compressibilité B sa dérivée B' pour LaCrO ₃ (orthorhombique et cubique) dans les phases ferromagnétique et antiferromagnétique en utilisant l'approximation GGA+U	106
Tableau VI - 5	Les longueurs de liaison théoriques et expérimentales des O-LaCrO ₃ et C-LaMnO ₃	106
Tableau IV - 6	Gaps énergétiques (Eg) de pérovskite LaCrO ₃ en utilisant GGA+U and TB-mBJ.	110
Tableau IV - 7	Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour LaCrO ₃ .	111
Tableau IV - 8	Propriétés optiques calculées de O-LaCrO ₃ et C-LaCrO ₃ .	116
Tableau IV - 9	Paramètres de maille de LaCrO ₃ (orthorhombique et cubique), obtenus par l'approximation LDA+U.	118
Tableau IV -10	Les constantes élastiques Cij(GPa) du matériau LaCrO ₃	119
Tableau IV -11	Module compressibilité B(GPa), modules de cisaillements G _V , G _R et G _H (GPa), module de young E(GPa), coefficient de poisson σ , et le rapport B/G	120
Tableau IV -12	Anisotropie élastique A ₁ , A ₂ , A ₃ , A ^U , A _B and A _G de LaCrO ₃	120
Tableau IV- 13	La densité ρ (g/cm ³), La vitesse du son longitudinale v _l (m/s) transversale (m/s) et moyenne v _m (m/s) et température de Debye θ_D en (K) du matériau LaCrO ₃	122
Tableau V - 1	Positions atomiques de la structure orthorhombique et cubique du LaFeO ₃	129
Tableau V - 2	Les valeurs des RMT et La configuration électroniques pour chaque élément utilisé pendant nos calculs.	130
Tableau V - 3	Énergie totale (Ry) et volume (a.u. ³) des différents états magnétiques (moment total et magnétique de l'atome de Fe en μ_B (magnéton de Bohr)).	131
Tableau V - 4	Paramètres du réseau, module de compressibilité B sa dérivée B' pour LaFeO ₃ (orthorhombique et cubique) dans les phases ferromagnétique et antiferromagnétique en utilisant l'approximation GGA+U.	132
Tableau V - 5	Les longueurs de liaison théoriques et expérimentales des O-LaFeO ₃ et C-LaFeO ₃ .	132
Tableau V - 6	Gaps énergétiques (Eg) de pérovskite LaFeO ₃ en utilisant GGA+U and TB-mBJ.	135
Tableau V - 7	Propriétés optiques calculées de O-LaFeO ₃ et C-LaFeO ₃ .	141
Tableau V - 8	Paramètres de maille de LaFeO ₃ (orthorhombique et cubique), obtenus par l'approximation LDA+U.	141
Tableau V - 9	Les constantes élastiques Cij(GPa) du matériau LaFeO ₃	141
Tableau V - 10	Module compressibilité B(GPa), modules de cisaillements G _V , G _R et G _H (GPa), module de young E(GPa), coefficient de poisson σ , et le rapport B/G	143
Tableau V - 11	Anisotropie élastique A ₁ , A ₂ , A ₃ , A ^U , A _B and A _G de LaFeO ₃	143
Tableau V- 12	La densité ρ (g/cm ³), La vitesse du son longitudinale v _l (m/s) transversale (m/s) et moyenne v _m (m/s) et température de Debye θ_D en (K) du matériau LaFeO ₃	145

TABLE DES MATIERES

Remerciements	i
Dédicace	ii
Nomenclature	iii
Liste des tableaux	iv
Liste des figures	v
INTRODUCTION GENERALE	01
Références	04
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES STRUCTURES ET LES PROPRIETES DES PEROVSKITES.	05
I - 1. Introduction	06
I - 2. Structure idéale de la pérovskite.	06
I – 3. Les différents types de structure pérovskite	07
I - 4. Les conditions de stabilité d'une structure pérovskite	08
I - 4. 1. Facteur de tolérance « t »	09
I - 4. 2. Iconicité des liaisons anion-cation	10
I - 5. Classe des pérovskites	11
I – 5. 1. Pérovskite Orthorhombique	11
I - 5. 2. Pérovskite rhomboédrique	12
I - 5. 3. Pérovskite hexagonal	12
I - 5. 4. Pérovskite tétragonale	13
I - 5. 5. Pérovskite monoclinique et triclinique	14
I - 5. 6. Polymorphisme	14
I - 6. Propriétés des pérovskites	15
I - 6. 1. Propriétés diélectriques	15
I - 6. 2. Ferroélectricité	16
I - 6. 3. La supraconductivité	16
I - 6. 4. Piézoélectricité	17
I - 6. 5. Multiferroïcité	18
I - 6. 6. La magnéto-résistance	19
I - 6. 7. Activité catalytique	20
I - 7. Les pérovskites à base de lanthane LaMO_3	21
I - 8. Les pérovskites à base de manganèse RMnO_3	22
I - 8.1. Propriétés structurales du RMnO_3	22

I - 8.1.a. Pérovskites orthorhombiques	23
I - 8.1.b. Pérovskites hexagonales	24
I - 8.2. Etats électroniques des manganites	25
I - 8.2.a. L'effet de champs cristallin	25
I - 8.2.b. L'effet Jahn-Teller	25
I - 8.3. Propriétés magnétiques du RMnO_3	27
I - 8.3.a. Les matériaux diamagnétiques	28
I - 8.3.b. Les matériaux paramagnétiques	28
I - 8.3.c. Les matériaux ferromagnétiques	28
I - 8.3.d. Les matériaux antiferromagnétiques	29
I - 8.3.e. Les matériaux ferrimagnétiques	29
I - 8.4. Les interactions magnétiques	30
I - 8.4.a. Interaction de super-échange	30
I - 8.4.b. Interaction de double échange	32
I - 9. Conclusion	33
Références	34
CHAPITRE II : APERÇU SUR LES METHODES DE CALCUL	38
II - 1 Introduction	39
II - 2 Equation de Schrödinger d'un cristal	39
II - 3 Approximation de Born-Oppenheimer	41
II - 4 Approximation de Hartee	42
II - 5 Approximation de Hartree-Fock	42
II - 6 La théorie de la fonctionnelle de la densité	43
II - 6.1 Les théorèmes d'Hohenberg et de Kohn	44
II - 6.2 Equations de Kohn-Sham	45
II - 6.2.1 Résolution des équations de Kohn-Sham	46
II - 6.3 Fonctionnelle de l'échange et corrélation	48
II - 6.3.1 Approximation de la Densité Locale LDA (<i>Local Density Approximation</i>)	48
II - 6.3.2 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	49
II - 6.3.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin	50
II - 6.3.4 L'approximation DFT + U	51
II - 6.3.5 Le potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ)	52
II - 7 METHODES DE CALCULS	53

II - 7.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	53
II - 7.2 Principe de la méthode LAPW	56
II - 7.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW)	57
II - 7.3.1 Les fenêtres d'énergies multiples	57
II - 8 LE CODE WIEN2K	58
II - 9 LE CODE ABINIT	60
II - 10 Conclusion	61
Références	62
CHAPITRE III : LE MANGANITE DE LANTHANE LaMnO_3	66
III - 1. Introduction	67
III - 2. Structure cristallographique	68
III - 3. Détail de calcul	69
III - 4. Résultats et discussion	71
III - 4. 1. Propriétés structurales	71
III - 4. 2. Propriétés électroniques de l'oxyde LaMnO_3	75
III - 4. 2. a. La structure de bande	75
III - 4. 2. b. Densité d'états	81
III - 4. 2. c. Densité de charge	85
III - 4. 3. Propriétés magnétiques de LaMnO_3	85
III - 4. 4. Propriétés élastiques de LaMnO_3	87
III - 4. 4. a. Les constants élastiques de LaMnO_3	87
III - 4. 4. b. L'anisotropie élastique	92
III - 4. 4. c. Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye	96
III - 5 Conclusion	97
Références	98
CHAPITRE IV : LE CHROMITE DE LANTHANE LaCrO_3	102
IV - 1. Introduction	103
IV - 2. Structure cristallographique	103
IV - 3. Détails de calcul	104
IV - 4. Résultats et discussion	105
IV - 4. 1. Propriétés structurales	105
IV - 4. 2. Propriétés électroniques de l'oxyde LaCrO_3	108
IV - 4. 2. a. La structure de bande	108

IV - 4. 2. b. Densité d'états (DOS)	110
IV - 4. 2. c. Densités de charge	112
IV - 4. 3. Propriétés optiques	113
IV - 4. 3. a. La fonction diélectrique complexe (ϵ)	113
IV - 4. 3. b. Le Coefficient d'Absorption	116
IV - 4. 3. c. L'indice de réfraction et la réflectivité	117
IV - 4. 3. d. La fonction de perte d'énergie (Energy-Loss Function)	118
IV - 4. 4. Propriétés élastiques de LaCrO_3	118
IV - 4. 4. a. Les constants élastiques de LaCrO_3	118
IV - 4. 4. b. Autres propriétés mécaniques	119
IV - 4. 4. c. Anisotropie élastique	120
IV - 4. 4. d. Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye	122
IV - 5. Conclusion	123
Références	124
CHAPITRE V : LE FERRITE DE LANTHANE LaFeO_3	127
V - 1. Introduction	128
V - 2. Structure cristallographique	128
V - 3. Détails de calcul	129
V - 4. Résultats et discussion	130
V - 4. 1. Propriétés structurales	130
V - 4. 2. Propriétés électroniques de l'oxyde LaFeO_3	132
V - 4. 2. a. La structure de bande	132
V - 4. 2. b. Densité d'états (DOS)	135
V - 4. 2. c. Densités de charge	137
V - 4. 3. Propriétés optiques	138
V - 4. 4. Propriétés élastiques de LaFeO_3	141
V - 4. 4. a. Les constants élastiques de LaFeO_3	141
V - 4. 4. b. Autres propriétés mécaniques	142
V - 4. 4. c. Anisotropie élastique	143
V - 4. 4. d. Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye	144
V - 5. Conclusion	145
Références	146
CONCLUSION GENERALE	148

INTRODUCTION GENERALE

Ce dernier siècle a été marqué par le développement scientifique et technologique, tel que la télévision HD, la téléphonie mobile, internet à haut débit, et d'autres applications dans l'industrie moderne comme la photovoltaïque, l'énergie renouvelable (panneaux solaires...), nanosciences, nanotechnologies, ... et d'autre domaine des capteurs et de l'électronique, qui ont augmenté le besoin de stockage de la chaleur et la capacité de transfert de l'information. Il devient alors essentiel d'utiliser des dispositifs électromécaniques et électroniques. Pour cela, il est nécessaire de connaître la caractérisation des matériaux, qui sont la base de tout développement technologique, et qui feront la patte de tout dispositif électronique utilisé dans l'industrie moderne et technologique.

Comprendre comment les matériaux se comportent, et pourquoi ils se diffèrent dans les propriétés, était seulement possible avec la compréhension atomistique à travers la mécanique quantique, qui a d'abord expliqué les atomes puis les solides. La combinaison de la physique, la chimie, et l'accent mis sur la relation entre les propriétés d'un matériau et sa microstructure est le domaine de la science des matériaux. Le développement de cette science a permis de concevoir des matériaux et a fourni une base de connaissances pour de multiples applications.

De ce fait les matériaux possédants une structure pérovskite suscitent depuis plus de deux décennies un grand intérêt en raison de leurs propriétés intéressantes telles que la supraconductivité [1, 2], la ferroélectricité, la semi-conductivité, les caractéristiques de conduction ionique, la piézoélectricité, la thermoélectricité, le ferromagnétisme [3-5], le transport semi-métallique et la magnétorésistance colossale [6, 7]. Ces propriétés sont sensibles à la température, la pression et aux changements de phase.

Les pérovskites trouvent une large application dans l'électronique moderne en raison de leurs propriétés intéressantes, ces propriétés se prêtent à de nombreuses applications technologiques dont les guides d'ondes optiques, les sondes à oxygène à haute température, les mémoires dynamiques à accès sélectif, les doubleurs de fréquence [8, 9].

Les oxydes de métaux de transition, et particulièrement les pérovskites à base d'oxydes sont des matériaux dont les électrons fortement corrélés des couches 3d sont à l'origine d'un diagramme de phases très riche, et dont les propriétés telles la magnétorésistance colossale, la ferroélectricité, le magnétisme et la supraconductivité que sont sensibles à la distorsion structurale et à la composition chimique des cristaux.

Parmi ces oxydes complexes, Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à des matériaux pérovskites à base de lanthanides LaRO_3 , où les sites R sont occupés par des métaux de transition (Sc, Ti, Cr, Mn, Co, Fe, etc.), est une famille de matériaux largement étudiée par les chercheurs pour leur grande stabilité chimique et leur bonne résistance électrique, propriétés à haute température [10], utilisées essentiellement comme interconnexions pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) [11], catalyseurs, capteurs chimiques, dispositifs optoélectroniques.

Ces matériaux sont déjà utilisés dans le domaine des capteurs et de l'électronique. Bien qu'ils présentent tous à haute température la même structure cubique simple, l'intérêt pour ces composés réside en grande partie dans les distorsions structurales qu'ils peuvent développer à basse température.

LaRO_3 (R=Mn, Cr, Fe) se cristallisent dans une structure orthorhombique (groupe d'espace $Pnma$) à température ambiante. Cette phase orthorhombique est obtenue par une inclinaison en antiphase des octaèdres BO_6 adjacents ; les cations La sont généralement en 8 coordinations.

Le progrès effréné de l'outil informatique et la conception de nouveaux algorithmes, de plus en plus performants, ont contribué à l'élaboration des techniques permettant la modélisation des matériaux à l'échelle nanométrique. En effet, en appliquant des algorithmes utilisant les lois fondamentales de la mécanique quantique, il est possible de caractériser les propriétés de plusieurs matériaux.

Ces simulations quantiques de premiers principes « *ab-initio* » reposent sur la « théorie de la fonctionnelle de la densité » (DFT), qui permet de calculer la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental du cristal. Les équations qui sont à la base de cette théorie ont été établies par Pierre Hohenberg [12], Walter Kohn et Lu Sham [13] dans les années 1960. Ces équations sont à l'origine de la plupart des codes de calcul de la structure électronique utilisés pour étudier les matériaux cristallins. Leur résolution donne accès à l'énergie totale du cristal, à la densité d'états, ainsi qu'au moment magnétique des différents atomes.

Objectifs et plan du thèse

Le travail que nous avons adopté entre dans ce contexte et porte sur les oxydes à base de lanthane. Il s'agit d'étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et mécaniques du composé LaXO_3 (X = Mn, Cr et Fe). Nous allons utiliser le programme WIEN2K

[14] qui utilise la méthode dite « tout électrons » dans le but de calculer les propriétés structurales, électronique, magnétique et optiques de nos matériaux.

D'autre part nous allons utiliser le programme ABINIT [15, 16] qui est basé sur les pseudo potentiels. A l'aide de ce programme, nous étudierons les propriétés mécaniques de ces composés. Ce travail qu'on présente dans ce rapport comprend trois chapitres principaux :

- Dans le premier, on rappelle à une synthèse bibliographique concernant les matériaux de structure type simple pérovskite, et sur les composés cible.
- On présente dans le deuxième chapitre l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée et à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- Les chapitres III-IV-V chapitre rassemble les résultats obtenus pour les matériaux étudiés: LaMnO_3 , LaCrO_3 , LaFeO_3 pour dans les trois phases cristallines, orthorhombique, cubique et rhomboédriques. dans cet ordre, par les deux méthodes utilisées FP-LAPW et la méthode des pseudo potentiels PW-PP. Pour chaque matériau, les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et mécaniques sont exposés et commentés.

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

Références

- [1] T. He *et al.*, "Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi₃," *Nature*, **411**(6833), pp. 54-56, 2001.
- [2] K. Nelson, Z. Mao, Y. Maeno, and Y. Liu, "Odd-parity superconductivity in Sr₂RuO₄," *Science*, **306**(5699), pp. 1151-1154, 2004.
- [3] H. Fu and R. E. Cohen, "Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics," *Nature*, **403**(6767), pp. 281-283, 2000.
- [4] E. Bousquet *et al.*, "Improper ferroelectricity in perovskite oxide artificial superlattices," In *APS March Meeting Abstracts* (pp. U38-009), pp. 732-736, 2008.
- [5] Y. Yamasaki *et al.*, "Cycloidal spin order in the a-axis polarized ferroelectric phase of orthorhombic perovskite manganite," *Physical review letters*, **101**(9), p. 097204, 2008.
- [6] C. Koonce, M. L. Cohen, J. Schooley, W. Hosler, and E. Pfeiffer, "Superconducting transition temperatures of semiconducting SrTiO₃," *Physical Review*, **163**(2), p. 380, 1967.
- [7] C. Solís, M. Rossell, G. Garcia, A. Figueras, G. Van Tendeloo, and J. Santiso, "Microstructure and high temperature transport properties of high quality epitaxial SrFeO_{3-δ} films," *Solid State Ionics*, **179**(35-36), pp. 1996-1999, 2008.
- [8] V. Henrich and P. Cox, "The Surface Science of Metal Oxides Cambridge Univ," 1994.
- [9] E. Mete, R. Shaltaf, and Ş. Ellialtıoğlu, "Electronic and structural properties of a 4 d perovskite: cubic phase of SrZrO₃," *Physical Review B*, **68**(3), p. 035119, 2003.
- [10] N. Orlovskaya, A. Coratolo, C. Johnson, and R. Gemmen, "Structural characterization of lanthanum chromite perovskite coating deposited by magnetron sputtering on an iron-based chromium-containing alloy as a promising interconnect material for SOFCs," *Journal of the American Ceramic Society*, **87**(10), pp. 1981-1987, 2004.
- [11] K. Hilpert *et al.*, "Defect formation and mechanical stability of perovskites based on LaCrO₃ for solid oxide fuel cells (SOFC)," *Journal of the European Ceramic Society*, **23**(16), pp. 3009-3020, 2003.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, **136**(3B), p. B864, 1964.
- [13] W. Kohn and L. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, **140**(4A), p. A1133, 1965.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "Computer code WIEN2K," 2001.
- [15] X. Gonze *et al.*, "First-principles computation of material properties: the ABINIT software project," *Computational Materials Science*, **25**(3), pp. 478-492, 2002.
- [16] X. Gonze, "A brief introduction to the ABINIT software package," *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **220**(5-6), pp. 558-562, 2005.

CHAPITRE I

*Généralités sur les structures et les propriétés
des Pérovskites.*

I – 1. Introduction

La famille des pérovskites est l'une des familles caractéristiques des solides cristallins inorganiques ayant diverses propriétés physiques. La pérovskite est une structure cristalline commune à de nombreux oxydes ternaires mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Son nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium ($CaTiO_3$). Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en hommage au grand minéralogiste russe L. A. Perovski, (1792 - 1856) [1]

Les pérovskites idéales ont une formule générale où l'atome A est le plus souvent un alcalin, alcalino-terreux ou une terre rare, l'atome B est un métal de transition 3d, 4d ou 5d et l'atome X un anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et en d'autres cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure. Sur la figure I. 1 on représente le minéral de la pérovskite de titanate de calcium.



Figure. I.1. La pérovskite titanate de calcium ($CaTiO_3$) [2].

Dans ce chapitre, on va commencer par donner une présentation générale des pérovskites, leur historique, leur classification (pérovskites simples ou double, basés sur les oxydes ou sur les halogènes) et leur structure correspondante. On entame par la suite une étude détaillée sur les pérovskites à base de lanthane $LaMO_3$ et les pérovskites à base de manganèse $RMnO_3$, qui sont les deux matériaux étudiés dans le cadre de notre investigation. Enfin nous terminons par une description générale sur les propriétés magnétiques des oxydes pérovskite.

I – 2. Structure idéale de la pérovskite.

Pour cette structure cubique idéale, de formule générique ABO_3 ($CaTiO_3$, $CaMnO_3$, $SrTiO_3$), le réseau de Bravais est cubique simple de groupe d'espace centrosymétrique $Pm\ m3$ (n°221). Dans lequel :

- ✓ Les cations A occupent les sommets des cubes et sont entourés par 12 anions dans une coordination cubo octaédrique.
- ✓ Les cations B occupent les centres des cubes et sont entourés par six anions dans une coordination octaédrique.
- ✓ Les anions X occupent le centre de chaque face des cubes et sont entourés par 2 cations B et 4 cations A .[3]

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de la structure cubique où les cations A occupent le centre du cube, les cations B les sommets et les anions X le milieu des arêtes du cube (figure I. 2). Dans la suite de ce manuscrit, X correspondra à l'oxygène.

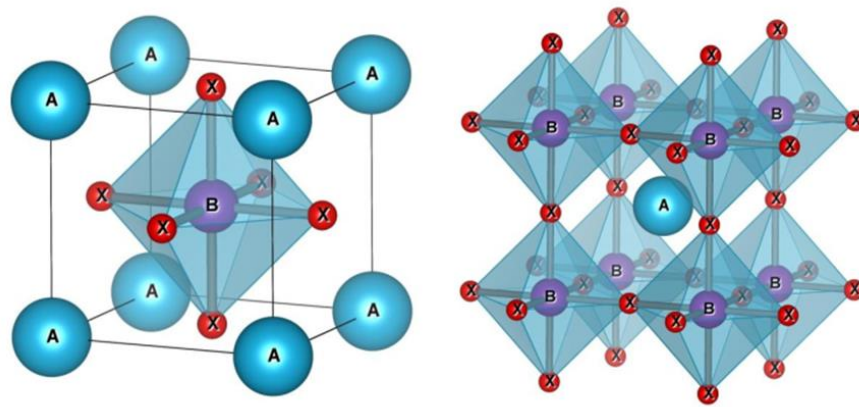


Figure. I.2: Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABX_3 cubique.

L'atome B à l'origine (octaèdres BX_6) (figure à gauche).

L'atome A à l'origine de la maille (figure à droite)

I – 3. Les différents types de structure pérovskite

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

- ❖ **Les pérovskites simples**, pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme $PbTiO_3$, $BaTiO_3$ et $CaTiO_3$...
- ❖ **Les pérovskites complexes**, où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ et $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$...

Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes). Dans ce type structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure [4].

✚ **Les doubles pérovskites**, dénommées parce que la cellule unitaire c'est deux fois de la pérovskite (ex. Sr_2FeMoO_6 , $NdBaCo_2O_6$).

D'autre part, les doubles pérovskites se divisent aussi en deux sous-familles : les composés ordonnés sur le site A de formule $AA'B_2O_6$ et ceux ordonnés sur le site B de formule $A_2BB'O_6$ (figure I. 3).

✚ **Les superstructures** dont les deux sites A et B sont simultanément occupés par différents types de cations (ex. $(PbLa)(ZrTi)O_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{2.8}$).[5]

Dans le cas de la deuxième sous-famille les deux métaux de transition B et B' entourés par les anions oxyde formes des octaèdres BO_6 et $B'O_6$ joints par les sommets (Figure II.3). Suivant l'arrangement des octaèdres dans le cristal, on peut distinguer trois situations : arrangement aléatoire, arrangement ordonné par couches alternées $BO_6/B'O_6/BO_6$ et arrangement ordonné par une alternance tridimensionnelle : chaque octaèdre BO_6 n'ayant pour voisins que des octaèdres $B'O_6$ et mutuellement.[6]

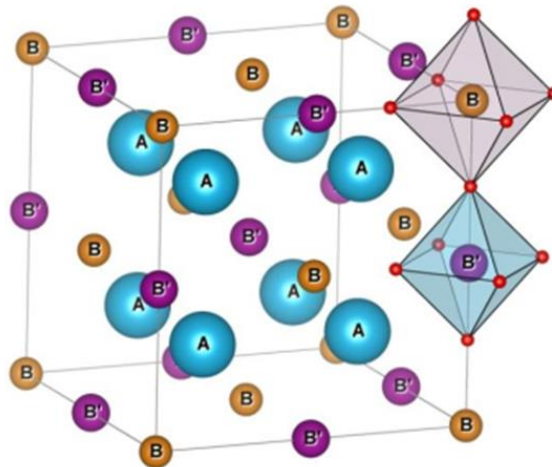


Figure I.3: Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ($A_2BB'O_6$).

I - 4. Les conditions de stabilité d'une structure pérovskite

La structure pérovskite cubique de symétrie dans le cas idéal est déformée et présente des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques. Si on évalue les mécanismes responsables de ces déformations, On trouve :

- Déformations des octaèdres (BO_6).
- Déplacements des cations (B) dans les octaèdres.
- Inclinaison des octaèdres.

Les deux premiers sont la conséquence des instabilités électroniques telle que la distorsion de Jahn-Teller pour laquelle la déformation de la structure peut être due à la compression des octaèdres BO_6 [7, 8].

Le troisième peut être réalisé par inclinaison (tilting en anglais) des octaèdres MnO_6 reliés par le sommet. Ce type de distorsion est observée lorsque le noyau du cation A est noyau faible [9]. C'est pour cela que la stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs : Le facteur de tolérance « t », et le facteur ionicité des liaisons anions-cations.

I - 4. 1. Facteur de tolérance « t »

La taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille de pérovskite stable et pour l'existence ou non de distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. Considérons le maillage pérovskite idéal (cubique) présentée sur la figure I.4. Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle d'isocèle (marqué sur la figure I. 4 avec des lignes épaisses), la longueur du côté est $r_B + r_o$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_o$ (r est le rayon de chaque ion). On peut alors écrire :

$$2(r_B + r_o)^2 = (r_A + r_o)^2, \text{ soit } \sqrt{2}(r_B + r_o) = (r_A + r_o) \quad (\text{I.1})$$

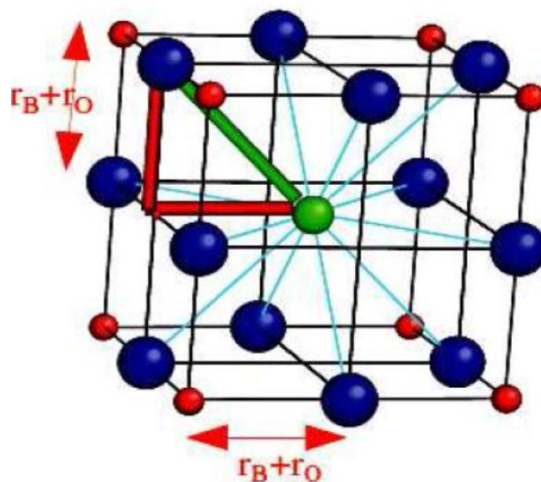


Figure I. 4. Maille cubique de pérovskite simple ABO_3

V. Goldschmidt en 1927 [10] a défini ainsi un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance « t » (facteur de Goldschmidt), qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite cubique comme

$$t = \frac{(r_A + r_o)}{\sqrt{2}(r_b + r_o)} \quad \text{ou} \quad t = \frac{d_{A-o}}{\sqrt{2}d_{B-o}} \quad (I.2)$$

avec: d_{A-o} et d_{B-o} : les distances cation-oxygène.

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport sa valeur idéale. Selon la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs structures, regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I. 1 : donne l'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.[11]

T < 0.75 ilménite	
0.75 < t < 1.06 pérovskite	0.75 < t < 0.95 Distorsion orthorhombique
	0.96 < t < 0.99 Distorsion rhomboédrique
	0.99 < t < 1.06 Distorsion cubique
T > 1.06 hexagonal	

I - 4. 2. Iconicité des liaisons anion-cation

La différence d'électronégativité moyenne entre les différents ions d'un matériau pérovskite ABO_3 est un facteur qui influe sur la stabilité de sa structure [12]. Elle est définie par la relation suivante :

$$\Delta E = \frac{X_{A-o} - X_{B-o}}{2} \quad (I.3)$$

Où : X_{A-o} et X_{B-o} Sont les différences d'électronégativité entre les cations des sites A et B et les oxygènes associés. La structure pérovskite idéale à un caractère ionique prononcé. Les pérovskites

à base de plomb de types covalente sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO_3 . [13]

I - 5. Classe des pérovskites

I – 5. 1. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés [14]. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, Cette structure peut être vue sur la figure I. 1

Parmi les exemples les plus connus qui cristallisent dans cette structure ; on trouve le NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 [13]

Tableau I.2 ; Positions atomiques d'une pérovskite orthorhombique [15]

Site	Local	Coordonnées
Cation A	4c	$(0, 1/4, z)$
Cation B	4b	$(0, 0, 1/2)$
Anion O(1)	4c	$(0, 1/4, z)$
Anion O(2)	8d	$(1/4, y, 1/4)$

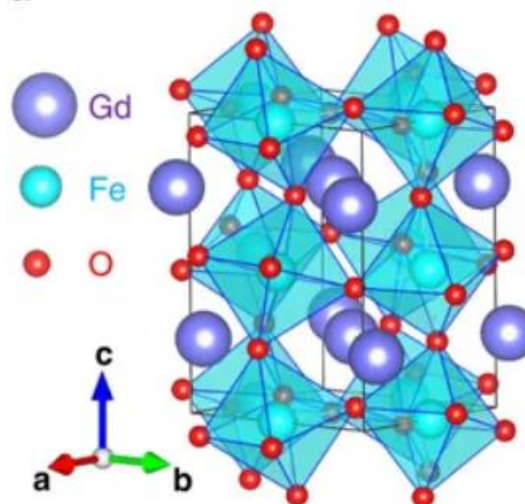


Figure I. 5 : Maille élémentaire d'une pérovskite orthorhombique. [15]

I - 5. 2. Pérovskite 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 α, β, γ égaux, mais différents de $\pi/2$ (90°). Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 .

LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante avec $a = 5.3416 \text{ \AA}$ et $\alpha = 60.99^\circ$ [16] mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes [17]. Son groupe d'espace est le $c3R$ (n° 167) et chaque maille élémentaire comprend deux unités formulaires ($Z=2$) ABO_3 . (Figure I. 6).

Tableau I. 3: donnant les positions atomique d'une pérovskites rhomboédriques ($R3c$ -167)[16]

Site	Local	Coordonnées
Cation A	2a	(1/4, 1/4, 1/4)
Cation B	2b	(0, 0, 0)
Anion O	6e	(x, y, 3/4)

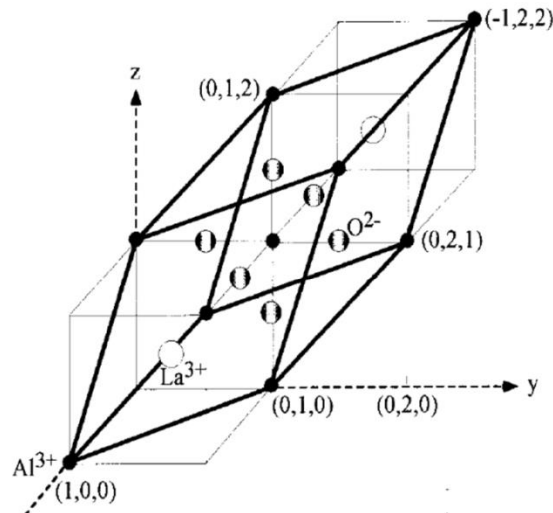


Figure I. 6: Maille unitaire d'une pérovskite rhomboédrique de LaAlO_3 (R -c-167) [18]

I - 5. 3. Pérovskite hexagonal

Dans la littérature on trouve des matériaux présentant la structure déformée hexagonal avec le groupe d'espace $P63cm$, caractérisée par des paramètres de maille 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.

L'exemple le plus connu d'une pérovskite hexagonale est YMnO_3 (P63/mmc) avec $a = 3.518 \text{ \AA}$ et $c = 11.29 \text{ \AA}$, [19].

Tableau I. 4: Positions atomique dans la pérovskite hexagonale (P63 /mmc)[19]

Site	Local	Coordonnées
Cation A(1)	2a	(0, 0, 0)
Cation A(2)	2a	(0, 0, 1/2)
Cation B(1)	2c	(1/3, 2/3, 1/4)
Cation B(2)	2c	(2/3, 1/3, 3/4)
Anion O(1)	2b	(0, 0, 1/4)
Anion O(2)	2b	(0, 0, 3/4)
Anion O(3)	4f	(1/3, 2/3, z)
Anion O(4)	4f	(2/3, 1/3, z)

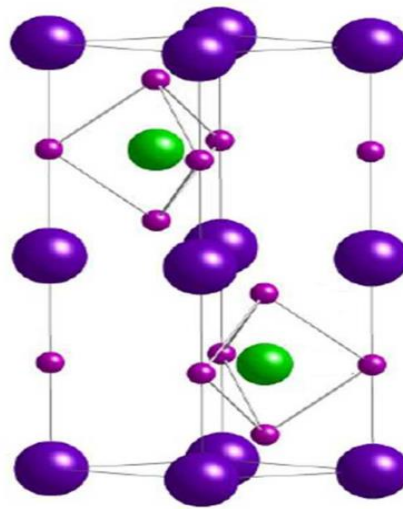


Figure I. 7 : Cellule unitaire d'une pérovskite hexagonale (P63/mmc)

I - 5. 4. Pérovskite tétragonale :

Le meilleur exemple connu de pérovskite tétragonale est probablement la forme de BaTiO_3 ferroélectrique à température ambiante, avec les paramètres de maille $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$, tandis que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [20].

Les ions de Ba occupent les huit sommets du cube, les ions Ti sont situés à la position 0.201 Å au-dessus du centre du corps de l'octaèdre le long de l'axe C4 et les ions O sont situés au centre du cube pour former un octaèdre (TiO₆) [20].

Tableau I.5 : positions atomique de la pérovskites tétragonale BaTiO₃(P4mm-(51))[21]

Site/atome	Coordonnées
Ba	(0, 0, 0.01)
Ti	(1/2, 1/2, 0.527)
O	(1/2, 1/2, -0.023)
O	(1/2, 0, 1/2)

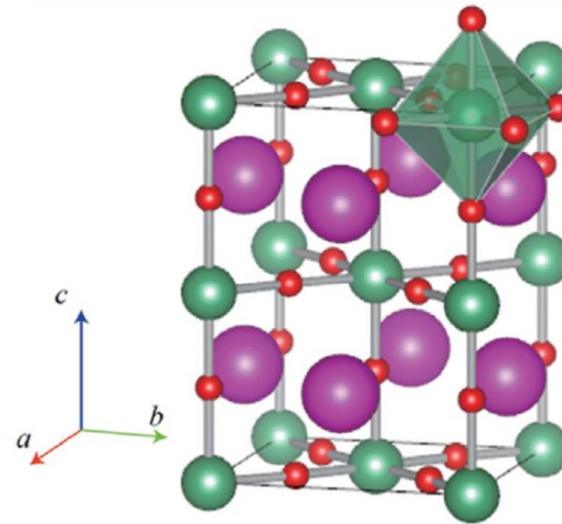


Figure I. 8: Maille élémentaire d'une pérovskite tétragonale (I4/mcm-140)[15].

I - 5. 5. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO₃, BiScO₃) monocliniques ou (AgCuF₃ et CsPbI₃, PbSnO₃, BiCrO₃, etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos mailles d'une vraie maille multiple.

Par exemple ; les phases de-type GdFeO₃ ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [22]

I - 5. 6. Polymorphisme

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.

A titre d'exemple, le composé BaTiO_3 subit plusieurs changements cristallographiques sensibles à la température suivis par des transitions de phases successives rhomboédrique, orthorhombique, tétragonale et cubique. [23]

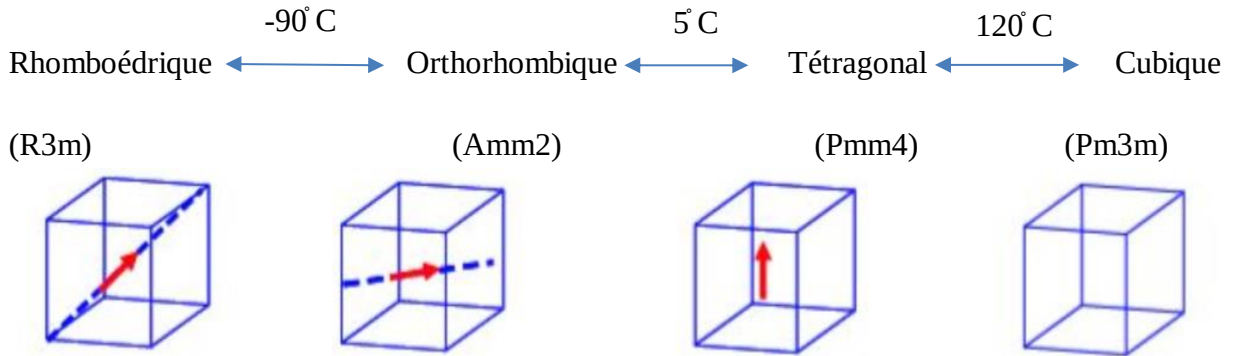


Figure I. 9 Les changements cristallographiques de l'oxyde BaTiO_3 .

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

I - 6. Propriétés des pérovskites

Les matériaux pérovskites présentent de nombreuses propriétés intéressantes en raison de leur nature chimique caractéristique, telles que la non-stœchiométrie des anions et/ou des cations, la structure électronique du mélange de valence, la distorsion de la configuration des cations et la valence mixte.

La possibilité pour la pérovskite de synthétiser des composants multiples par substitution partielle de cations en positions A et B donne naissance à divers types complexes aux propriétés particulières telles que les propriétés diélectriques, la ferroélectricité, la supraconductivité, la piézoélectricité, la multiferroïcité, la magnétorésistance colossale (CMR) et l'activité catalytique. [24]

I - 6. 1. Propriétés diélectriques

Dans les composés diélectriques les charges ne sont pas libres de se déplacer comme dans un métal mais, sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives vont avoir tendance à bouger légèrement selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques +/- induits, orientés parallèlement au

champ. Habituellement, une fois le champ électrique est annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît ; ce sont des matériaux para-électriques. Parfois des dipôles électriques spontanés persistent même en l'absence du champ électrique ; c'est le cas des cristaux pyroélectriques et ferroélectriques [25].

I - 6. 2. Ferroélectricité

La ferroélectricité est la propriété selon laquelle un composé possède une polarisation électrique à l'état spontané, cette polarisation peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur, s'il est suffisamment intense. Un solide présentant une polarisation spontanée est constitué de dipôles dans un arrangement particulier. Cette organisation du cristal existe pour un domaine de température bien déterminé et correspond à un état d'équilibre du cristal où les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. La polarisation spontanée est alors définie comme étant la valeur du moment dipolaire par unité de volume.

Beaucoup d'oxydes de structure pérovskite classique ABO_3 présentent une ou plusieurs transition(s) de phase(s) ferroélectrique(s). La structure cubique para-électrique haute température (centrosymétrique) se transforme en une structure polaire (non centrosymétrique) en dessous d'une température critique appelée température de Curie et notée TC.

Cet abaissement de symétrie est dû aux déplacements des atomes en dehors de leur site d'origine. Dans la structure polaire, le centre de gravité des charges positives ne coïncide plus avec le centre de gravité des charges négatives, ce qui aboutit à la création d'un moment dipolaire. Comme dans le cas de composé $BaTiO_3$ [23]

Les composés ferroélectriques sont utilisés pour le stockage de données comme des mémoires non volatiles, mémoires à accès aléatoire (DRAM) et aussi comme des doubleurs de fréquences (utilisant les propriétés optiques non linéaires de ces matériaux), condensateurs, filtres ultrasonores, transducteurs ultrasonores et diodes optiques.

I - 6. 3. La supraconductivité

La supraconductivité est caractérisée par l'absence de résistance électrique et l'annulation du champ magnétique à l'intérieur du matériau à des températures très basses (la plupart des températures de transition T_c se situent entre 1 K et 11 K). Elle est notamment présente au sein de matériaux dont la structure est dérivée de celle des pérovskites. Cette propriété se trouve dans des matériaux appelés « supraconducteurs non conventionnels ». Parmi eux, on

peut s'intéresser à la classe des cuprates (ou supraconducteurs à haute température critique) qui sont tous composés d'oxygène et de cuivre, l'exemple du La_2CuO_4 est donné sur la figure I.14. Ce sont des composés en feuillet : des plans conducteurs CuO_2 , sont insérés entre des plans dits « réservoirs » contenant les autres atomes. Leur découverte en 1986 par Berdnorz et Müller [26] a permis de développer des applications utilisant la supraconductivité à des températures supérieures à celle de l'hélium liquide ($2\text{K} < T_L < 4\text{K}$).

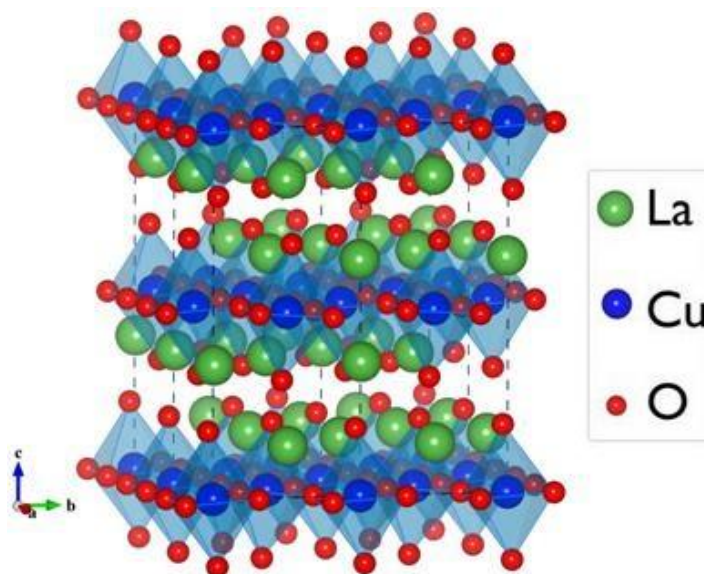


Figure I. 10. Représentation schématique de la maille élémentaire du composé La_2CuO_4 .

Les oxydes supraconducteurs Cette qualité de matériaux a un grand espoir dans divers domaine de l'industrie, mais malheureusement ce n'est que récemment que les critères requis pour le démarrage d'une utilisation industrielle ont pu être remplis.

I - 6. 4. Piézoélectricité

Le phénomène de piézoélectricité a été observé pour la première fois par l'Abbé R. Haüy en 1817, cependant la découverte de l'effet piézoélectrique revient à Pierre et Jacques Curie qui l'on caractérisé en 1880. La première application a vu le jour pendant la première guerre mondiale avec l'invention du sonar par Paul Langevin. Le terme « piézoélectricité » vient du grec « piézein » (signifiant « presser », « appuyer ») et caractérise la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (appelé « effet direct ») et inversement, de provoquer la déformation d'un corps sous l'action d'un champ électrique (appelé « effet indirect »). Ces deux effets sont réversibles et indissociables. On retrouve ces effets dans de nombreux corps tels que le quartz à l'état naturel et dans les céramiques synthétiques.

Les oxydes piézoélectriques sont utilisés dans l'industrie comme capteur de pression, dispositif à ondes acoustiques de surface, horloges, injecteur à commande piézoélectrique en automobile, nano-manipulateur. De nombreux matériaux pérovskites sont piézoélectriques, par exemple, KNbO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$.

I - 6. 5. Multiferroïcité

Le sujet du multiferroïsme dans les matériaux est redevenu d'intérêt majeur au début du nouveau siècle, comme le montre le nombre important de publications par an contenant le mot multiferroïque. Cette attention est liée aux découvertes qui ont été effectuées au début des années 2000 et aux perspectives technologiques ouvertes par ces découvertes. Ainsi la compréhension des mécanismes responsables de ces effets est devenue d'un intérêt majeur.

Les différentes propriétés ferroïques observables originellement sont trois : la ferroélectricité, le ferromagnétisme, la ferroélasticité. Un composé ou un cristal ferroélectrique possède une polarisation électrique spontanée stable et renversible qui se manifeste sous la forme de déplacements atomiques coopératifs. Un cristal ferromagnétique montre une aimantation spontanée stable et renversible due au phénomène quantique d'échange.

Un cristal ferroélastique est caractérisé par une déformation que l'on peut retourner par l'application de contraintes sur celui-ci. K. Aizu (1970) donne la première définition du multiferroïsme, Un cristal est dit multiferroïque lorsqu'il possède deux ou plusieurs états orientés en l'absence de champ extérieur, et que l'on peut passer entre ces états par l'application d'un champ magnétique, d'un champ électrique, de contraintes mécaniques ou toutes combinaisons de ceux-ci. [27]

Néanmoins, les principales recherches s'effectuent sur les matériaux présentant seulement deux des trois propriétés ferroïques, et principalement sur ceux présentant de la ferroélectricité et du ferromagnétisme. Malheureusement, ce type de matériaux est rare. En effet, ces derniers doivent répondre à des conditions de symétries particulières. La définition a été depuis élargie aux matériaux présentant un couplage entre la ferroélectricité et un ordre magnétique, généralement un ordre antiferromagnétique.

Ces matériaux ont été étudiés bien avant la définition de K. Aizu et étaient appelés *Ferro-électroaimants*. Leur intérêt réside dans l'existence d'un couplage entre la ferroélectricité et le magnétisme. Il est ainsi possible de contrôler l'état électrique par l'application d'un champ magnétique et inversement de contrôler l'état magnétique par l'application d'un champ électrique.

Un tel comportement est observé dans le composé TbMnO_3 où la polarisation spontanée peut être renversée par l'application d'un champ magnétique [28]. Le couplage entre les deux paramètres d'ordre est appelé couplage magnéto-électrique, et celui-ci a fait l'objet de nombreuses études.

I - 6. 6. La magnétorésistance

La magnétorésistance (MR) se manifeste par la variation de la résistance d'un matériau soumis à un champ magnétique H . Aujourd'hui MR est largement mis en application, dans le domaine des technologies liées à l'information qui a été découvert en 1857 par William Thomson. Les recherches scientifiques récentes ont permis de découvrir différents types de magnétorésistance : la magnétorésistance géante de multicouches métalliques, la magnétorésistance à effet tunnel et la magnétorésistance colossale (essentiellement des oxydes de manganèse de type pérovskite).

- Magnétorésistance « colossale »

Le principe est similaire à celui de la magnétorésistance classique. Les oxydes de manganèse (manganites) ont pour formule générique $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ où A est un élément trivalent (comme le lanthane La) et B un élément divalent (comme le strontium Sr ou le calcium Ca). Jonker et van Santen sont les premiers montrés que certains composés obtenus par mélange de LaMnO_3 et CaMnO_3 , SrMnO_3 ou BaMnO_3 étaient ferromagnétiques et métalliques en dessous d'une certaine température T_c , puis paramagnétiques et isolants au-dessus [29]. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) est semi-métallique à basse température et possède la température de Curie la plus élevée des manganites. Sa température de transition est de 360K, comme on peut l'observer sur la figure I.15. Ce composé reste de nos jours très étudié, notamment sous la forme de films minces [30]. La maille cubique a une structure pérovskite avec en site A un cation trivalent de lanthane ou divalent de strontium.

Les oxydes magnétiques sont principalement à base de manganèse qui récemment ont montrés une magnétorésistance colossale. Diverses applications de cette propriété étonnante sont envisagées, en rapport principalement avec les technologies de stockage magnétique.

I - 6. 7. Activité catalytique

En raison de la variété des éléments constituant les pérovskites et de leur grande stabilité chimique, les oxydes de type ABO_3 ont également été largement étudiés et utilisés en tant que catalyseurs pour diverses réactions chimiques. Les pérovskites ont montré une action

catalytique exceptionnelle et une grande stabilité chimique ; c'est pourquoi elles sont incluses dans la catalyse des réactions modifiées. De plus, elle peut être définie comme un catalyseur d'oxydation ou activé par l'oxygène et comme un modèle de sites actifs [31].

Tableau I. 6 : Quelques applications importantes de la pérovskite structurée et de leurs propriétés.[31]

Composé	Propriétés	Applications existantes et potentielles
BaTiO₃	Ferroélectricité, constante diélectrique élevée, piézoélectricité	Condensateurs céramiques multicouches (MLCC), capacité intégrée, résistances PTCR,
(Ba,Sr)TiO₃	Propriétés diélectriques non linéaires	Appareils micro-ondes accordables
Pb(Zr,Ti)O₃	Piézoélectricité, ferroélectricité	Transducteurs et actionneurs piézoélectriques, mémoires ferroélectriques (FERAM)
(Pb,Lu)(Ti,Zr)₃	Ferroélectrique transparent	Appareils optoélectroniques
BiFeO₃	Couplage magnétoélectrique, température de Curie élevée	Détecteurs de champ magnétique, mémoires
SrRuO₃	Ferromagnétisme	Matériau d'électrode pour couches minces ferroélectriques épitaxiales
(La, A)MnO₃ A = Ca, Sr,	Ferromagnétisme, électrons polarisés en spin, magnétorésistance géante	Capteurs de champ magnétique, appareils électroniques de spin
LaGaO₃ BaIn₂O₅	Conduction oxyde-ion	Électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)
BaCeO₃ , BaZrO₃	Conduction protonique	Électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide protonique (P-SOFC)
(La,Sr)BO₃ (B = Mn, Fe, Co)	Conduction mixte, catalyseur	Oxydation contrôlée des hydrocarbures, matériau cathodique dans les SOFC, réacteurs à membrane, membranes de séparation d'oxygène,
LaAlO₃ YAlO₃	Matériaux hôtes pour les terres rares ions luminescents,	Substrats pour le dépôt de films épitaxiaux, Lasers

Les pérovskites lanthanides premières (en particulier A = La, B = premier rangée métal de transition) ont reçu beaucoup d'attention dans l'oxydation de CO. Pendant trois décennies du siècle dernier, de profondes inquiétudes ont été émergent sur les gaz d'échappement d'automobile qui provoquent la pollution de l'environnement grave.

Plusieurs recherches ont tenté d'utiliser les pérovskites comme catalyseurs de dépollution au lieu des métaux nobles. En outre, les pérovskites contenant Co et Mn sont les plus actifs pour la combustion de méthane [32].

I - 7. Les pérovskites à base de lanthane LaMO_3 :

Les oxydes de métaux de transition de lanthane LaMO_3 ($R = \text{Cr, Mn, Fe...}$) 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).

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont un dispositif de production d'énergie prometteur en raison de leur efficacité de conversion énergétique élevée, de leur bonne fiabilité et de leur faible pollution.¹ Une seule cellule se compose essentiellement de deux électrodes poreuses (l'anode et la cathode) séparées par un dense, oxygène- électrolyte conducteur d'ions. Pour atteindre une puissance de sortie exploitable, les cellules sont empilées via un autre composant dense, l'interconnexion, qui sert de contact électrique.

Les oxydes de type pérovskite (ABO_3) trouvent un large éventail d'applications en tant que différents composants dans les SOFC en concevant des schémas de dopage sur les sites A et / ou B. Le dopage entraîne des défauts (par exemple, des lacunes d'oxygène, des trous d'électrons ou une combinaison des deux) qui permettent de régler les propriétés électriques à haute température. Un électrolyte à oxyde solide idéal devrait posséder une conductivité ionique élevée et exclusive et être stable dans les deux atmosphères oxydantes et réductrices. LaAlO_3 , LaGaO_3 , LaScO_3 , et LaInO_3 de type pérovskite dopé alcalino-terreux ont été largement étudiés comme alternatives pour remplacer la zircone commercialisée stabilisée à l'yttria (YSZ) par une structure de type fluorite. Le déséquilibre de charge après le dopage est presque entièrement compensé par des lacunes d'oxygène.

I - 8. Les pérovskites à base de manganèse RMnO_3 :

La famille des pérovskites de manganèse nommés les oxydes manganites de formule RMnO_3 ($R = \text{terres rares}$), a été le sujet d'intenses recherches au cours des deux dernières décennies. Si les raisons d'un tel engouement sont multiples, la cause principale est la découverte dans ces systèmes en 1994 par Jin de la magnétorésistance colossale, dont l'application technologique est envisagée dans le domaine du stockage de l'information (mémoires magnétiques

et têtes de lectures) ou de l'élaboration de composants électriques (coupe -circuits réversibles en température), et dont la compréhension reste un défi pour la recherche fondamentale [33].

I - 8.1. Propriétés structurales du RMnO_3

La structure des manganites de terre rare RMnO_3 stabilise en fonction du rayon de la terre rare. Ces composés existent en deux variétés suivant la terre rare utilisée (Figure VIII.1) :

- ✓ Les composés dont le rayon ionique de la terre rare est le plus petit cristallisent dans une structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3cm$). Il s'agit des composés Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb et Lu.
- ✓ Les composés dont le rayon ionique de la terre rare est le plus élevé cristallisent dans une structure de type pérovskite orthorhombique (groupe d'espace $Pbnm$). Il s'agit des composés (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb et Dy).
- ✓ Les composés Ho, Y et DyMnO_3 cristallisent dans une structure soit orthorhombique soit hexagonale suivant les conditions de synthèse utilisées [34]

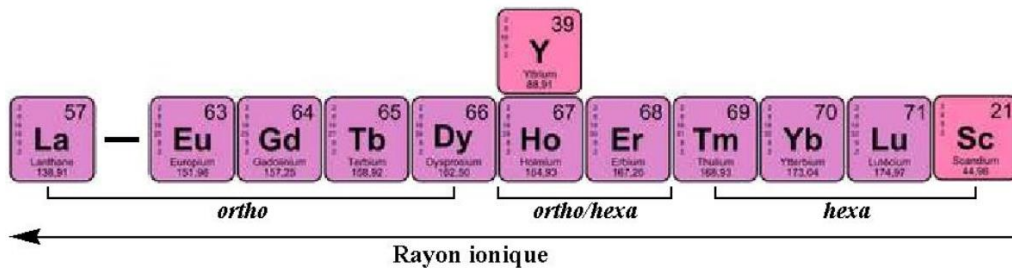


Figure I.11 : Evolution du rayon ionique de la terre rare.

I - 8.1.a. Pérovskites orthorhombiques

Les composés pérovskites orthorhombiques RMnO_3 dont le rayon ionique de la terre rare est le plus grand, s'indexant dans le groupe d'espace $Pbnm$ avec un facteur de Goldschmidt $t = 0.83$. Cette symétrie possède un centre d'inversion et ces systèmes sont donc non-polaires. La maille orthorhombique est caractérisée par 3 paramètres de réseau distincts $a \neq b \neq c$ et 3 angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La figure I.12 présente la structure de la maille orthorhombique.

La structure magnétique de cette famille de composés orthorhombiques est assez complexe et très dépendante de la taille de l'ion de terre rare. Ainsi le diagramme de phase en fonction de la température et de l'angle Mn-O-Mn présente de nombreuses transitions de phases. En effet, il a été montré qu'il est possible de contrôler la polarisation spontanée par l'application de faibles champs magnétiques sur le composé TbMnO_3 [35]. Pour $27 \leq T \leq 42$ (K), le composé TbMnO_3 montre un

ordre antiferromagnétique et il est modulé sinusoïdalement avec un vecteur de modulation de la structure magnétique le long de l'axe $\vec{b}$. En dessous de $T=27$ K, la structure magnétique s'ordonne en spirale avec un vecteur de modulation indépendant de la température. Il y a alors brisure de la symétrie d'inversion, ce qui donne lieu à l'apparition d'une polarisation spontanée selon l'axe $\vec{c}$. L'émergence de cette polarisation spontanée due à l'ordre magnétique montre déjà l'existence d'un fort couplage magnéto-électrique. De plus, en appliquant un champ magnétique selon l'axe $\vec{b}$, il y a réorientation de la polarisation de l'axe $\vec{c}$ à l'axe $\vec{b}$. Il est également observé une variation de 10% de la constante diélectrique par l'application de faibles champs magnétiques. Le même phénomène est observé dans d'autres manganites orthorhombiques comme DyMnO_3 [36]

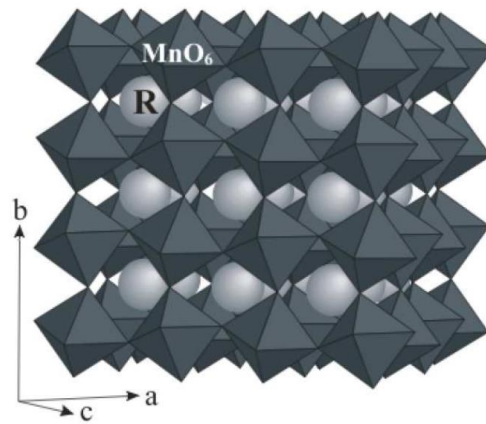


Figure I. 12 : Schéma de la maille orthorhombique RMnO_3 [37]

I - 8.1.b. Pérovskites hexagonales

Les composés RMnO_3 dont le rayon ionique de la terre rare est le plus petit cristallisent dans une structure hexagonale. Bertaut a déterminé les caractéristiques essentielles de ces composées dans les années 1960 [38, 39] et identifie le groupe d'espace par diffraction de neutrons. Toutes les réflexions de Bragg s'indexent dans le groupe d'espace hexagonal $\text{P6}_3\text{cm}$. La structure est alors non centrosymétrique et autorise une polarisation spontanée.

Le majeur intérêt pour la série h- RMnO_3 est largement dû à la coexistence de l'ordre magnétique (FM ou AFM) due aux ions de Mn, et des propriétés ferroélectriques. Il est reporté que la plupart des manganites hexagonaux sont ferroélectriques en dessous d'une température très élevée ($T_C < 1000$ K) et anti magnétiques à une température plus basse ($T_N < 100$ K) [34, 40]. A température ambiante, ils se trouvent ferroélectriques (FE) avec une polarisation spontanée

rapportée expérimentalement, et à la température de Curie $T_C > 1000\text{K}$, il subit une transition d'une phase ferroélectrique (FE : $P63cm$) à une phase para-électrique (PE : $P63/mmc$) [20].

Cette structure est caractérisée par un empilement de plans Mn-O et R-O. Les Mn sont disposées sur un réseau triangulaire dans les plans Mn-O, les O formant une bipyramide autour de chaque Mn avec 2O apicaux à la verticale de chaque Mn et 3 O planaires formant la base triangulaire de la bipyramide. Enfin les ions de terre rare se placent dans des plans intermédiaires aux plans MnO sur deux sites cristallographiques distincts R (4b) et R (2a). (Figure VIII.3) [41].

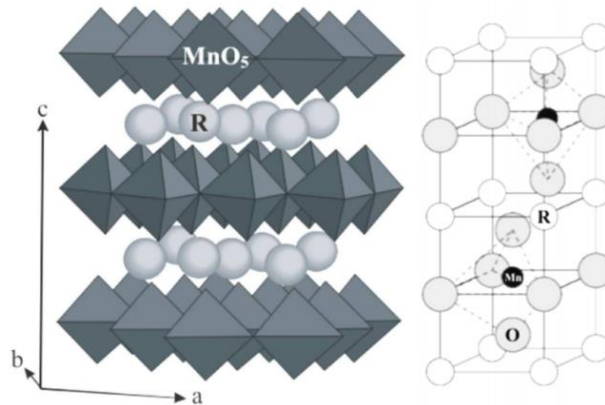


Figure I. 13. La structure hexagonale RMnO_3 [37]

I - 8.2. Etats électroniques des manganites

I - 8.2.a. L'effet de champs cristallin

Pour une structure pérovskite, les cations Mn sont sous l'effet du champ cristallin engendré par les six anions oxygène de l'octaèdre MnO_6 . Les interactions coulombiennes dues au champ cristallin lèvent la dégénérescence du niveau 3d en deux sous niveaux t_{2g} et e_g (Fig. I.14).

Dans les manganites dopés, les ions manganèse Mn^{3+} et Mn^{4+} ont deux structures électroniques différentes. Pour l'ion Mn^{3+} les quatre électrons de valence vont occuper les trois niveaux t_{2g} et un niveau e_g . L'écart énergétique Δ ou gap entre ces deux niveaux est $\Delta \sim 1.5\text{ eV}$. Alors que dans le cas de Mn^{4+} seul le niveau t_{2g} est peuplé. Autrement dit, il s'agit d'un trou (absence d'un électron) sur ce niveau électronique. C'est pour cela que l'on appelle le dopage des manganites par les alcalinoterreux : « dopage en trous ».

I - 8.2.b. L'effet Jahn-Teller :

Les déformations cristallographiques des pérovskites sont dues principalement à la taille des cations, toutefois la structure électronique peut inclure également des déformations par l'effet Jahn-Teller. Lorsqu'il y a occupation asymétrique des orbitales d dégénérées, il y a ambiguïté en ce qui concerne l'orbitale qui sera préférentiellement occupée. Ainsi, dans le cas de l'ion 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 traitée par l'effet de Jahn-Teller. [42]

Le théorème de Jahn-Teller dit qu'une molécule avec un état fondamental électronique dégénéré est instable et faussera pour enlever la dégénérescence électronique ; Cela implique que les pérovskites contenant des ions avec certaines configurations d'électrons d auront une stabilité accrue lorsqu'elles sont situées dans un environnement octaédrique déformé .[43]

La distorsion des octaèdres 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 dz^2 , et la deuxième est la compression de l'octaèdre lorsque c'est l'orbitale dx^2-y^2 qui est occupée. Les différentes orbitales obtenues suite à cette levée de dégénérescence supplémentaire due à l'effet Jahn Teller sont représentées dans la Figure I.14.

Cette distorsion de l'octaèdre soit un allongement ou une compression éliminera la dégénérescence par un autre fractionnement des groupes t_{2g} et e_g qui est une deuxième levée de dégénérescence liée à l'effet Jahn-Teller. D'où la symétrie cubique s'abaisse à une structure tétragonale.

Ainsi une structure polyatomique, dont les noyaux atomiques ne sont pas tous alignés sur une même droite, va évoluer vers une configuration stable dans laquelle l'état électronique ne sera plus dégénéré. Pour cela une déformation se produit, entraînant une augmentation de l'énergie élastique et une variation du champ cristallin.

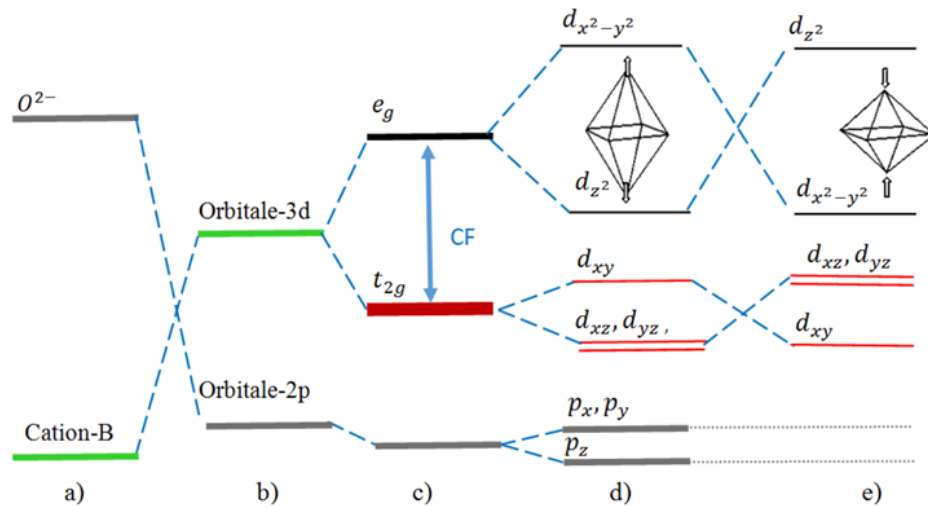


Figure I.14 a) niveaux d'énergie des atomes isolés, b) déplacement des niveaux d'énergie dues au potentiel électrostatique, c) Levée de dégénérescence des orbitales 3d en champ octaédrique, d-e) Effet Jahn-Teller au sein d'un complexe octaédrique.

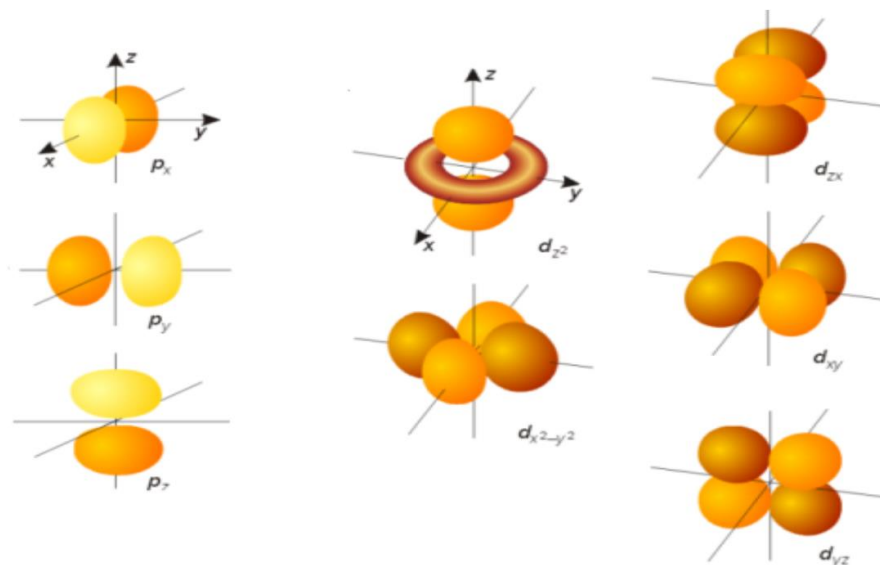


Figure I.15. (a) les trois orbitales de la couche p de L'oxygène, (b) les cinq orbitales de la couche d de l'élément de transition.

I - 8.3. Propriétés magnétiques du RMnO_3

Les moments magnétiques sont formés à partir des couches incomplètes d ou f. notons que selon la théorie des bandes, ces couches incomplètes devraient donner lieu à des bandes partiellement remplies, donc à des propriétés métalliques, Le moment magnétique total d'un atome est simplement la somme des moments magnétiques orbitaux et des moments magnétiques de spin

de chaque électron. Suivant les orbitales des électrons et leurs nombres, l'atome aura un moment magnétique plus ou moins important.

Il existe une interaction entre les moments magnétiques des atomes appelée interaction d'échange. Elle est d'origine quantique et elle tend à aligner les moments magnétiques dans une même direction. Pour modifier la direction d'un moment magnétique, on peut soit appliquer un champ magnétique (dans ce cas, le moment magnétique s'aligne avec le champ magnétique) ou apporter de l'énergie en augmentant la température. A haute température, l'énergie thermique permet de vaincre l'interaction d'échange et les moments magnétiques prennent des directions aléatoires.

I - 8.3.a. Les matériaux diamagnétiques

Les matériaux diamagnétiques sont composés d'atomes ayant tous des couches électroniques complètes et qui ne possèdent pas de moment magnétique permanent. Leur susceptibilité magnétique est petite, négative ($\chi_r \sim -10^{-6}$) et indépendante de la température. Si le matériau est soumis à un champ magnétique H , tous les électrons s'orientent dans le sens opposé à celui-ci (c.à.d. le vecteur aimantation M est de sens opposé à celui du vecteur du champ magnétique), alors l'aimant et le matériau se repoussent, mais cette répulsion varie d'un matériau à l'autre. [44]

La répulsion entre les matériaux diamagnétiques et les aimants apparaît en présence de l'aimant et disparaît quand celui-ci est retiré. Le phénomène de diamagnétisme apparaît dans toutes les matières, mais il est masqué, parfois, par les autres effets de paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique lorsqu'ils coexistent dans le matériau.[45]

I - 8.3.b. Les matériaux paramagnétiques

Le paramagnétisme désigne le comportement d'un milieu matériel qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur acquiert une aimantation orientée dans le même sens que le champ magnétique appliqué. Cette aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée jusqu'à s'annuler à la température de Curie, ce qui explique le caractère fortement isolant de cette phase. En fait, pour les manganites, cet état magnétique, où les spins sont aléatoirement orientés, empêche le déroulement du mécanisme de double échange.

La susceptibilité magnétique χ_r de ces matériaux est comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} et diminue avec la température T selon la loi de Curie : Où C est la constante Curie.

$$\chi_r = \frac{C}{T} \quad (I.4)$$

Notamment un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Néel et un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Curie.

I - 8.3.c. Les matériaux ferromagnétiques

Le ferromagnétisme désigne la capacité de certains corps de s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique extérieur et de garder une partie de cette aimantation à champ nul. Dans le matériau ferromagnétique, les spins des électrons s'orientent dans le même sens sous l'effet de la présence d'un aimant. Quand l'aimant est retiré, les électrons conservent une partie de cette orientation, dans ce cas la susceptibilité magnétique χ_r reste très élevée ($10^3 < \chi_r < 10^6$).

L'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique à haute température et devient infinie à une température caractéristique, appelée température de Curie T_c c'est la loi de Curie-Weiss. Dans certains solides, par exemple les manganites, ces moments magnétiques ne sont pas nuls en dessous d'une température critique T_c . Cet état ordonné est provoqué par les interactions magnétiques entre les moments magnétiques des différentes entités.

I - 8.3.d. Les matériaux antiferromagnétiques

Dans ces matériaux, les moments magnétiques atomiques sont égaux et se disposent suivant un mode antiparallèle, formant un moment magnétique global nul. Leur susceptibilité est faible et augmente avec la température jusqu'à une température critique appelée température de Néel θ_N . Si $T > \theta_N$ le matériau devient paramagnétique.

Dans les manganites, la phase antiferromagnétique est anisotrope. En fait, il y a différents types de phase antiferromagnétique. Ces phases correspondent à la façon dont les spins sont orientés.

On ne considère ici que les pérovskites contenant un seul type d'ions magnétiques occupant les sites octaédriques B. Ceux-ci occupent les sommets d'un cube.

I - 8.3.e. Les matériaux ferrimagnétiques

Les moments magnétiques des atomes ne sont égaux et ils sont alignés de manière antiparallèle. Donc le moment magnétique total dans un sens est supérieur à celui de l'autre sens, alors le moment magnétique total du matériau n'est pas nul.

La susceptibilité magnétique reste élevée jusqu'à la température de Néel θ_N .

Si $T > \theta_N$ le matériau devient paramagnétique. [45]

Sur la figure ci-dessous, on donne une représentation des orientations des dipôles magnétiques selon chaque cas de magnétisme qu'on vient de voir précédemment.

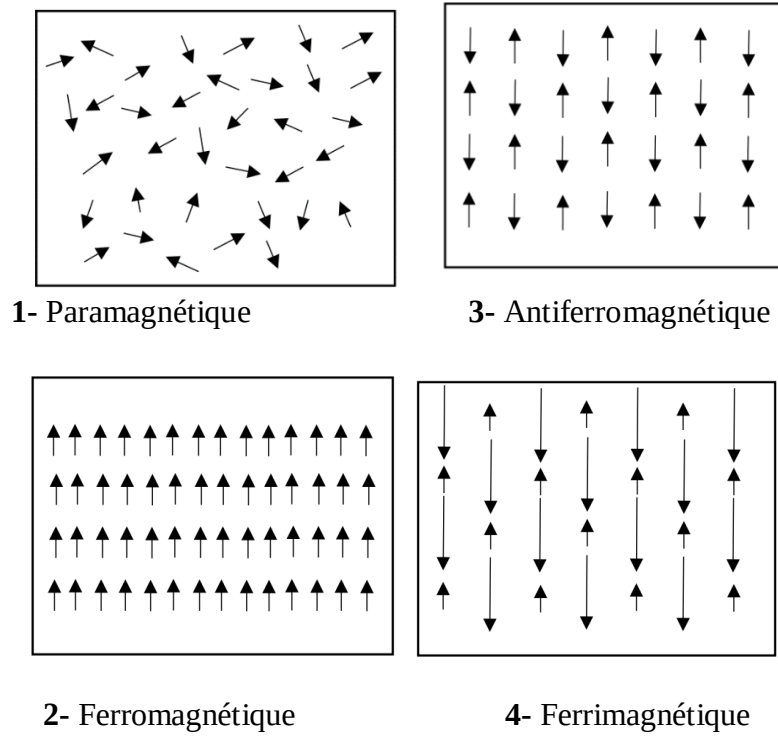


Figure I.16 : le schéma des dipôles magnétiques dans un cristal paramagnétique ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique.

I - 8.4. Les interactions magnétiques

Les propriétés magnétiques des manganites sont gouvernées par les interactions d'échange indirectes à travers les anions oxygènes (super-échange et double échange) entre les spins des ions de Mn. Ces interactions sont décrites par un Hamiltonien d'Heisenberg .[46, 47]

$$\mathbf{H} = -2 \sum_{i,j} J_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (\text{I.5})$$

S_i , S_j sont les spins localisé sur les sites i et j . J est l'intégrale d'échange entre ces spins, une intégrale d'échange positive est associée à un couplage ferromagnétique FM tous les spins sont orientés dans la même direction et dans le même sens. Si l'intégrale d'échange négative le couplage entre les atomes sera antiferromagnétique AFM les spins sont dans des directions opposées.

I - 8.4.a. Interaction de super-échange

Goodenough et Kanamori ont élaboré une synthèse de différents modèles de super échange en utilisant de lois semi-empiriques ces modèles présentés figure I.17 [48]

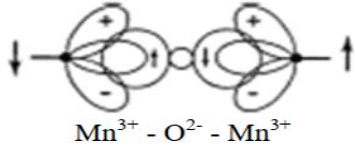
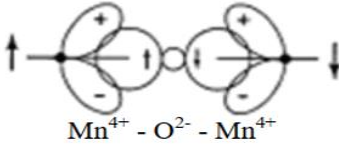
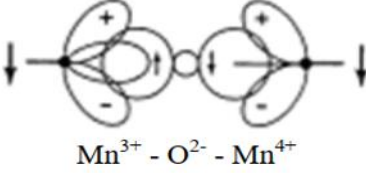
- Dans la configuration $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$, chaque ion manganèse a un électron dans l'orbitale eg (dz^2 , dx^2-y^2). Cette dernière étant dirigée vers l'une des orbitales p de l'oxygène. Chacun des électrons 2p de l'oxygène peut occuper une orbitale eg à condition que son spin soit antiparallèle aux électrons eg (principe de Pauli), les spins des électrons 2p étant antiparallèles ceux des électrons eg le seront aussi et le couplage est par conséquent antiferromagnétique.
- De même la configuration $Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ aboutit à un couplage antiferromagnétique. En effet les orbitales eg du manganèse sont vides, chacun des électrons 2p de l'oxygène peut occuper une orbitale eg. D'après la règle de Hund l'énergie doit être minimale, donc les spins des électrons de l'orbitale 2p sont parallèles à ceux des électrons t_{2g} .
- Dans le cas de la configuration $Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}$ on a un couplage ferromagnétique faible qui se déduit d'une situation mixte aux deux configurations précédentes. En effet les orbitales eg de l'ion manganèse Mn^{4+} sont vides, chacun des électrons 2p de l'oxygène peut occuper une orbitale eg.

D'après la règle de Hund l'énergie doit être minimale, donc les spins des électrons de l'orbitale 2p sont parallèles à ceux des électrons t_{2g} de l'ion Mn^{4+} . Pour Mn^{3+} chaque ion manganèse a un électron dans l'orbitale eg (dz^2 , dx^2-y^2).

D'après le principe de Pauli l'électron de O^{2-} s'hybride d'une façon antiparallèle avec celui de eg. Ce qui donne donc un couplage ferromagnétique faible de super échange.

Le super échange n'est pas suffisant expliquer la présence de la métallicité dans les composées à valence mixte tels que les manganites, en 1950 Jonker et Van Sant en ont montré par des mesures d'aimantation et de résistivité le comportement ferromagnétique et métallique de

certaines composées dopés dérivés de LaMnO_3 [29, 49]. En 1956 [50] ils corrélèrent la structure cristalline, la structure magnétique et les propriétés de transport à l'aide des interactions magnétique proposées par Zener [51] dites double échange.

Cas	Configuration orbitale	Couplage par super-échange
1	 $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$	Couplage antiferromagnétique fort
2	 $\text{Mn}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$	Couplage antiferromagnétique faible
3	 $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$	Couplage ferromagnétique faible

Cation Mn^{+3}



Orbitales t_{2g} à demi-remplies et une orbitale e_g à

demi remplie pointant dans la direction de l'anion O^{2-} .

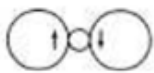
Cation Mn^{+4}



Orbitales t_{2g} à demi-remplies et une orbitale e_g vide

Pointant dans la direction de l'anion O^{2-} .

Anion O^{2-}



Orbitale $2p$.

Figure I.17 Les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson de super-échange.

I - 8.4.b. Interaction de double échange

Le mécanisme de double échange proposé à son origine par Zener [51] assure une interaction de type ferromagnétique fort. Il se produit dans le cas de la configuration $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$, pour laquelle les ions manganèse peuvent échanger leur valence par deux sauts simultanés de l'électron eg de Mn^{3+} sur l'orbitale p de l'oxygène ; et de l'orbitale p de l'oxygène vers l'orbitale eg vide de Mn^{4+} (voir figure I.18). Les deux électrons : celui arrivant et l'autre quittant l'oxygène doivent avoir un spin haut comme celui de l'orbitale du Mn.

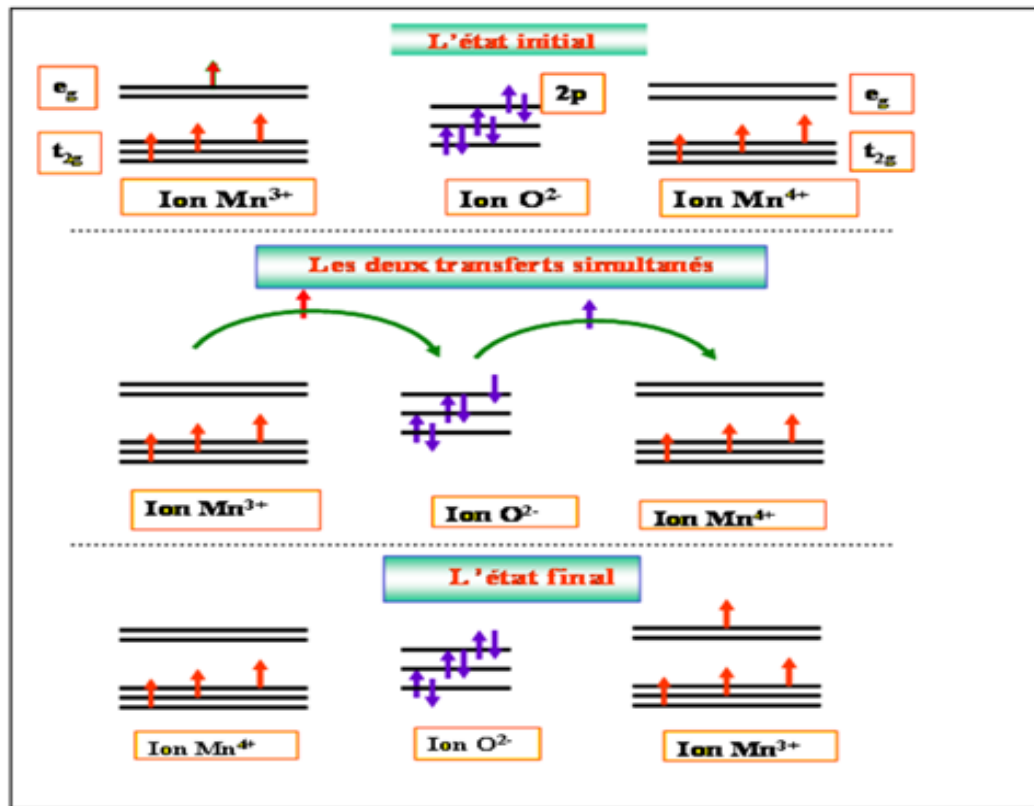


Figure I.18 : Mécanisme de double échange entre Mn^{3+} et Mn^{4+} d'après Zener.

En 1955, Anderson et Hasegawa [52] ont introduit un processus du second ordre dans lequel il existe entre les deux états décrits précédemment, un état intermédiaire avec un électron localisé sur l'oxygène. Si les spins localisés sont considérés comme classique et réalisent un angle Θ avec les spins plus proches voisins, la probabilité de saut t_{ij} sera proportionnelle à $\cos(\Theta/2)$. Si ($\theta=0$) la probabilité de saut sera grande alors que si $\Theta=\pi$ elle sera nulle.

Dans cette situation quand les électrons e_g sautent directement d'un site de manganèse à l'autre leur énergie cinétique est minimisée si tous les spins sont alignés cette théorie peut être appliquée aux pérovskites de manganèse pour expliquer la forte corrélation entre la conductivité et le ferromagnétisme.

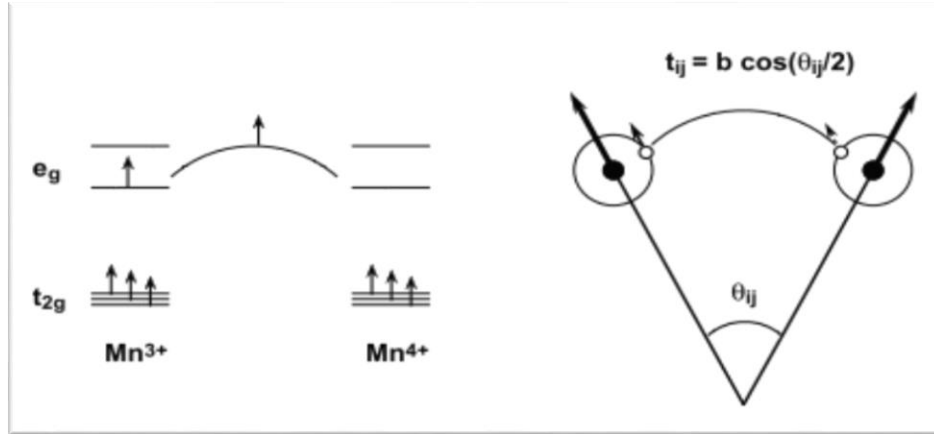


Figure I.19 : Interaction de double échange entre un cation Mn^{+3} et un cation Mn^{+4} , dont les spins font un angle θ_{ij} entre $t_{ij}=b_{ij}\cos(\theta_{ij}/2)b_{ij}$ est la valeur maximale que la constante de couplage peut avoir, et correspond à des spins S_i et S_j , parallèles.

I - 9. Conclusion

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

Références

- [1] E. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," *Materials Research*, vol. 13, no. 3, pp. 385-394, 2010.
- [2] H. Kay and P. Bailey, "Structure and properties of CaTiO_3 ," *Acta Crystallographica*, 10(3), pp. 219-226, 1957.
- [3] A. Glazer, "Perovskites modern and ancient. " *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 58(6), pp. 1075-1075, 2002.
- [4] J. Lelievre, "Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth: vers des composés de type $(\text{A}, \text{A}')(\text{B}) \text{O}_3$ et $(\text{A}, \text{A}')(\text{B}, \text{B}') \text{O}_3$," Thèse de doctorat. Université de Limoges. 2017.
- [5] M. Yashima, K. Nomura, H. Kageyama, Y. Miyazaki, N. Chitose, and K. Adachi, "Conduction path and disorder in the fast oxide-ion conductor $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}) \text{O}_{2.8}$," *Chemical physics letters*, 380(3-4), pp. 391-396, 2003.
- [6] A. SOUIDI, "Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO_6 ," Thèse de doctorat. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 2016/2017.
- [7] K. Schwarz, "Band structure and chemical bonding in transition metal carbides and nitrides," *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 13(3), pp. 211-257, 1987.
- [8] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, "Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces," *Physical Review B*, 26(8), p. 4571, 1982.
- [9] M. B. Bouabdellah, "DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE Spécialité ELECTRONIQUE," Thèse de doctorat. Université de Mostaganem, 2013.
- [10] V. Goldschmidt, "Krystallbau und chemische Zusammensetzung," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 60(5), pp. 1263-1296, 1927.
- [11] J. Philipp *et al.*, "Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$, and Ca)," *Physical Review B*, 68(14), p. 144431, 2003.
- [12] L. Pauling, "The chemical bond," *a brief introduction to modern structural chemistry*. Cornell University Press, p. 64, 1967.
- [13] O. Muller, "The major ternary structural families," Crystal chemistry of non-metallic materials. In *The Major Ternary Structural Families* (Vol. 4, p. 143). Springer-Verlag New York. 1974.
- [14] S. Geller and E. Wood, "Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO_3 , YCrO_3 , YAlO_3 ," *Acta Crystallographica*, 9(7), pp. 563-568, 1956.
- [15] Y. Kususe *et al.*, "Structural phase transitions in EuNbO_3 perovskite," *Journal of Solid State Chemistry*, 239, pp. 192-199, 2016.
- [16] G. Thornton, B. Tofield, and A. Hewat, "A neutron diffraction study of LaCoO_3 in the temperature range $4.2 < T < 1248 \text{ K}$," *Journal of Solid State Chemistry*, 61(3), 3, pp. 301-307, 1986.
- [17] P. Raccach and J. Goodenough, "First-Order Localized-Electron Collective-Electron Transition in LaCoO_3 ," *Physical Review*, 155(3), p. 932, 1967.
- [18] E. Taspinar and A. Tas, "Low-Temperature Chemical Synthesis of Lanthanum Monoaluminate," *Journal of the American Ceramic Society*, 80(1), pp. 133-141, 1997.

- [19] A. Filippetti and N. A. Hill, "First principles study of structural, electronic and magnetic interplay in ferromagnetic yttrium manganite," *Journal of magnetism and magnetic materials*, 236(1-2), pp. 176-189, 2001.
- [20] K. Łukaszewicz and J. Karut-Kalicińska, "X-ray investigations of the crystal structure and phase transitions of YMnO_3 ," *Ferroelectrics*, vol. 7, no. 1, pp. 81-82, 1974.
- [21] X. Meng, X. Wen, and G. Qin, "DFT study on elastic and piezoelectric properties of tetragonal BaTiO_3 ," *Computational Materials Science*, 49(4), pp. S372-S377, 2010.
- [22] R. KAMEL, "Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M= Sr et Ce)." Thèse doctorat, Université Mentouri Canstantine, 2008.
- [23] S. Pradhan and G. Roy, "Study the crystal structure and phase transition of BaTiO_3 -A pervoskite," *Researcher*, vol. 5, no. 3, pp. 63-67, 2013.
- [24] J. Kim, S. Kim, and W. Kim, "Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO_3 ," *Materials Letters*, vol. 59, no. 29-30, pp. 4006-4009, 2005.
- [25] S. Amisi, "Etude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite," Thèse de doctorat. Université de Liège, Liège, Belgique, 2013.
- [26] J. Bednorz and K. Müller, "Possible highT c superconductivity in the Ba- La- Cu- O system," *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 64, no. 2, pp. 189-193, 1986.
- [27] K. Aizu, "Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals," *Physical Review B*, vol. 2, no. 3, p. 754, 1970.
- [28] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, "Magnetic control of ferroelectric polarization," *nature*, vol. 426, no. 6962, pp. 55-58, 2003.
- [29] G. Jonker and J. Van Santen, "Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure," *physica*, vol. 16, no. 3, pp. 337-349, 1950.
- [30] I. Gomes, B. Almeida, A. Lopes, J. Araújo, J. Barbosa, and J. Mendes, "Structural and magnetic characterization of LaSrMnO_3 thin films deposited by laser ablation on MgO substrates," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 322, no. 9-12, pp. 1174-1177, 2010.
- [31] E. Assirey, "Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application," *Saudi Pharmaceutical Journal*, vol. 27, no. 6, pp. 817-829, 2019.
- [32] I. Chadli, "Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode solgel," Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra, 2017.
- [33] K. Hacini, "Etude des propriétés structurales et électroniques des alliages quaternaires $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{SySe}_{1-y}$ par la méthode FP-LAPW," Thèse de doctorat. Université de Annaba-Badji Mokhtar, 2012.
- [34] J. Alonso, M. Martinez-Lope, M. Casais, and M. Fernandez-Diaz, "Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in RMnO_3 perovskites (R= Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): a neutron diffraction study," *Inorganic chemistry*, vol. 39, no. 5, pp. 917-923, 2000.
- [35] G. Rado, J. Ferrari, and W. Maisch, "Magnetoelectric susceptibility and magnetic symmetry of magnetoelectrically annealed TbPO_4 ," *Physical Review B*, vol. 29, no. 7, p. 4041, 1984.
- [36] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. Ramirez, and Y. Tokura, "Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites," *Physical review letters*, vol. 92, no. 25, p. 257201, 2004.

- [37] I. Graboy *et al.*, "HREM study of epitaxially stabilized hexagonal rare earth manganites," *Chemistry of materials*, vol. 15, no. 13, pp. 2632-2637, 2003.
- [38] E. Bertaut and M. Mercier, "Structure magnétique de MnYO_3 ," *Physics Letters*, vol. 5, no. 1, 1963.
- [39] E. Bertaut, M. Mercier, and R. Pauthenet, "Ordre magnétique et propriétés magnétiques de MnYO_3 ," *Journal De Physique*, vol. 25, no. 5, pp. 550-557, 1964.
- [40] H. Brinks, H. Fjellvåg, and A. Kjekshus, "Synthesis of Metastable Perovskite-type YMnO_3 and HoMnO_3 ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 129, no. 2, pp. 334-340, 1997.
- [41] I. Gelard, "Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO_3 : élaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques," Thèse de doctorat. Grenoble INPG, 2009.
- [42] H. A. Jahn and E. Teller, "Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states—I—Orbital degeneracy," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, vol. 161, no. 905, pp. 220-235, 1937.
- [43] K. Kugel and D. Khomskii, "The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds," *Soviet Physics Uspekhi*, vol. 25, no. 4, p. 231, 1982.
- [44] Y. Aoki, Y. Orimoto, and A. Imamura, *Quantum Chemical Approach for Organic Ferromagnetic Material Design*. Springer International Publishing, 2017.
- [45] J. Pérez, R. Fleckinger, and R. Carles, *Electromagnétisme: fondements et applications: avec 300 exercices et problèmes résolus*. Dunod, 2002.
- [46] B. Stephen, "Magnetism in Condensed Matter," In *Oxford master series in physics*. Oxford University Press New York, 2001.
- [47] J. Richard, "Understanding solids: the science of materials," ed: John Wiley & Sons, West Sussex, 2004.
- [48] J. Kanamori, "Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 10, no. 2-3, pp. 87-98, 1959.
- [49] G. Jonker and J. Van Santen, "Magnetic compounds with perovskite structure III. ferromagnetic compounds of cobalt," *physica*, vol. 19, no. 1-12, pp. 120-130, 1953.
- [50] G. Jonker, "Magnetic compounds with perovskite structure IV conducting and non-conducting compounds," *physica*, vol. 22, no. 6-12, pp. 707-722, 1956.
- [51] C. Zener, "Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure," *Physical Review*, vol. 82, no. 3, p. 403, 1951.
- [52] P. W. Anderson and H. Hasegawa, "Considerations on double exchange," *Physical Review*, vol. 100, no. 2, p. 675, 1955.

CHAPITRE II

Aperçu sur les méthodes de calcul

II - 1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la théorie la plus utilisée en physique de la matière condensée et elle est utilisée très largement en chimie quantique grâce à son efficacité et généralité. La DFT peut traiter des molécules ainsi que des systèmes étendus et elle permet l'étude des propriétés d'un système électronique, en principe de manière exacte, en utilisant seulement la densité du système. De plus, le calcul de la densité n'exige pas la connaissance de la fonction d'onde à plusieurs corps, ce qui simplifie beaucoup son calcul.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par *Lewellyn Thomas* et *Enrico Fermi* à la fin des années 1920 [1,2]. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de *Pierre Hohenberg*, *Walker Kohn* et *Li Sham* pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [3]. Pour que son principe repose sur une reformulation d'un problème à N corps en un problème mono corps, c'est la densité électronique [4].

La méthode DFT repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience [5].

Dans ce deuxième chapitre, nous allons exposer brièvement les fondements de la **DFT**. Nous détaillerons ensuite les différents niveaux d'approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Enfin nous avons fait une petite présentation sur les codes du calcul utilisée dans cette étude : Wien2K et ABINIT.

II - 2 Equation de Schrödinger d'un cristal.

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme les lois de Newton en physique classique. L'équation de Schrödinger a été proposée de façons inductives par Schrödinger en 1926. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante Ψ . Ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [6] qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux.

L'équation de Schrödinger dans le cas stationnaire indépendante du temps peut s'écrire comme suit

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

Où :

$\hat{H}$: est l'opérateur Hamiltonien du système étudié,

ψ : est la fonction propre du système,

E: représente l'énergie totale associée à ce même système.

L'opérateur Hamiltonien non relativiste total (traitement non relativiste de l'énergie cinétique) d'un cristal est la somme de cinq termes (opérateurs décrivant l'énergie cinétique T et l'ensemble des interactions coulombiennes V) [7]. Pour un système chimique donné, le Hamiltonien total du système est un opérateur qui s'écrit sous la forme suivante :

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

Où

$$\hat{T}_n = \sum_{j=1}^{n'} \frac{\hat{p}_j^2}{2M_j} \text{ est l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{n''} \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} \text{ énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = \sum_{i=1}^{n''} \sum_j \frac{Z_j e^2}{R_{ij}} \text{ est énergie potentielle d'attraction électron- noyau.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i=1}^{n''} \sum_{i'>i}^{n''} \frac{e^2}{r_{ii'}} \text{ est énergie potentielle de répulsion électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \sum_{j=1}^{n'} \sum_{j'>j}^{n'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} \text{ est l'énergie potentielle de répulsion noyau -noyau.}$$

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

e : Charge de l'électron.

m : Masse de l'électron.

M : Masse du noyau.

$r_i, r_{i'}$, définissent les positions des électrons.

R_i, R_j , définissent les positions des noyaux.

Z_j, Z_j , sont les nombres atomiques des noyaux.

L'équation de Schrödinger à plusieurs électrons avec l'Hamiltonien est très difficile à résoudre.

L'objectif extrême de la plupart des approches de la chimie quantique est de simplifier et approximer la résolution analytique de l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps. Pratiquement, pour les systèmes polyélectroniques, cette tâche s'effectue en deux étapes primordiales :

- La première approximation est l'approximation de Born-Oppenheimer qui est le point de départ de toutes les approches de la chimie quantique. Cette approximation permet de ramener le polyélectronique à un problème de ' N électrons'.
- Approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique résultante de l'approximation de Born-Oppenheimer ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II - 3 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation historiquement présentée est celle de Born Oppenheimer (1927). Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967), Cette approximation offre la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel. appelée aussi approximation adiabatique, [8] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [9].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [10]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux .[11]

$$H = T_e + V_e + V_{e-n} \quad (\text{II.3})$$

Avec

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

V_e : L'énergie de répulsion entre des électrons.

V_{e-n} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [4].

II - 4 Approximation de Hartree.

Cette approximation est introduite en 1928 par Hartree [12] où il a considéré que les électrons comme indépendants, c'est-à-dire chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. Donc, le problème passe d'un système de répulsion de pair électron-électron à un problème d'une particule plongée dans un champ électrostatique moyen créé par la distribution de charge de tous les autres électrons.

Subséquentement, la fonction d'onde à N électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes mono-électroniques à un seul électron, où la fonction résulte est appelé la fonction d'onde de Hartree donnée par l'expression suivante :

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

Sauf que, dans ce cadre, le système électronique est imparfaitement décrit, le spin des électrons et le principe d'exclusion de Pauli sont négligés. Ce qui fait, l'appel d'une autre d'approximation est important pour mieux décrire ce terme.

II - 5 Approximation de Hartree-Fock.

L'approximation de Hartree-Fock [13] est une extension de l'approximation de Hartree pour inclure la symétrie de permutation de la fonction d'onde qui conduit à l'interaction d'échange. Dû au principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que la fonction d'onde totale pour le système doit être antisymétrique sous l'échange de particules. La théorie de Hartree Fock est l'une des théories approximatives les plus simples pour résoudre l'Hamiltonien à plusieurs corps. Elle est basée sur une approximation simple de la véritable fonction d'onde à plusieurs corps que la fonction d'onde est donnée par un seul déterminant de Slater [14] de N spin-orbitals :

$$(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.5})$$

$\psi_i(\vec{r}_i)$: est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale. $\frac{1}{\sqrt{n!}}$: est le facteur de normalisation. Cette approximation à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électron comme les petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer.

Pour les molécules de taille plus importante ou pour les solides, les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) s'avèrent bien plus adaptées.

II - 6 La théorie de la fonctionnelle de la densité.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: *Density Functional Theory*) consiste à décrire le système en fonction de sa densité électronique est non des fonctions d'onde[15] est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides). [16, 17]

Du point de vue historique, l'origine de la *DFT* revient au modèle théorique développé par *Thomas* et *Fermi* [18, 19] à la fin des années 1920,

Thomas et Fermi ont considéré le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité. Où ils ont écarté les interactions et négligé les effets d'échange-corrélation qui apparaît entre les électrons. En 1930 Dirac[20] a corrigé ce défaut par l'introduit de l'approximation d'échange locale pour donner le modèle de Thomas-Fermi-Dirac. Mais, ce dernier, n'était pas approuvable à cause de ses résultats médiocres. Un autre modèle été proposé par Slater en 1951[21] appelée Hartree-Fock-Slater, pour réformer le modèle de Thomas-Fermi-Dirac, ce dernier modèle été basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel locale où il a été particulièrement utilisée en physique du solide.

II - 6.1 Les théorèmes d'Hohenberg et de Kohn.

En se basant sur la théorie de Thomas-Fermi, Hohenberg et Kohn (1964), ont montré que l'énergie fondamentale d'un système poly-électronique ainsi que toutes les autres propriétés sont complètement déterminées par la connaissance de la densité électronique en chaque point de l'espace. Explicitons tout d'abord les deux théorèmes fondateurs [22] de cette technique de résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Ce théorème développé par Hohenberg-Kohn (1964) est utilisé pour l'établissement d'une correspondance entre la densité de charge ρ d'un système de N particules en interaction à l'état fondamental et le potentiel externe de ses noyaux $U_{ext}(\vec{r})$.

L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.6})$$

Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) U_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.7})$$

Où $\int \rho(\vec{r}) U_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons, $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $U_{ext}(\vec{r})$.

$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.8})$$

Où $T_e[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $U_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation. $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ Les expressions de l'énergie cinétique $T_e[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

Théorème .2 : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs électrons $F[\rho(\vec{r})]$ possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II.9})$$

$$\left[\frac{\partial F[\rho(\vec{r})]}{\partial [\rho(\vec{r})]} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.10})$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs particules. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Mais, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$

II - 6.2 Equations de Kohn-Sham.

Les travaux de Kohn et Sham publiés en 1965[3], Ils proposent 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.1**).

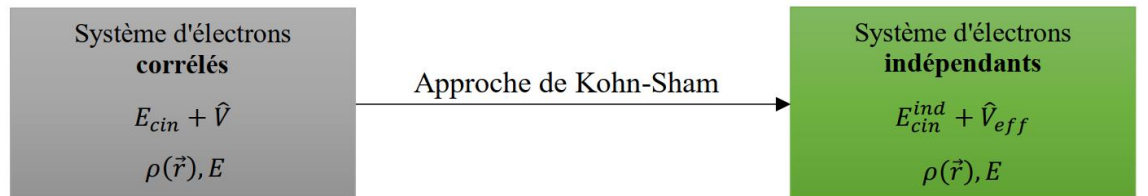


Figure II.1 : modélisation d'un Système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants (Approche de KS).

E_{cin}^{ind} : est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons indépendants.

Les équations de Kohn et Sham permettent de rendre la DFT un outil pratique, et constituent une méthode pratique pour obtenir la densité électronique de l'état fondamental. Ils ont introduit la notion de système fictif de N électrons sans interaction ayant la même densité d'électrons dans son état fondamental $\rho_0(r)$ en tant que système d'électrons en interaction. L'intérêt provient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues. Ce choix de système de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger mono-électroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois

équations interdépendantes : Ce sont les équations données par Kohn et Sham. Pour résoudre une telle équation, nous introduisons la notion de potentiel effectif, tel que :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.11})$$

Avec

$$V_H = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' : \text{est le potentiel de Hartree.}$$

$V_{xc}[\rho(r)]$: est le potentiel d'échange et corrélation donné par :

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.12})$$

Dans équation (II.13) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui rassemble tout ce qui est inconnu dans le système, à savoir les effets des corrélations en raison de la nature quantique des électrons.

Le deuxième utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.13})$$

Avec

$$V_{eff}(r) = V_{ext} + V_H + V_{xc} \quad (\text{II.14})$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions mono-électroniques [16]:

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

L'équation (II.13) peut être vu comme une équation de Schrödinger à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif bien défini dans l'équation (II.11) et $\varphi_i(r)$ peuvent être utilisés pour déterminer la densité d'électrons.

II - 6.2.1 Résolution des équations de Kohn-Sham.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre les équations de Kohn Sham, de manière auto-cohérente « **ou Self-Consistent Field SCF** », l'ensemble de ces équations aux valeurs propres. Où on injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour

calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on calcule $V_{eff}(r)$ avec l'équation (II.11) comme deuxième étape, cette dernière nous permet de résoudre l'équation différentielle (II.13) pour φ_i , dans la dernière procédure, les solutions sont réinjectées dans l'équation (II.16) pour calculer une nouvelle densité qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{eff}(r)$...et ainsi de suite. La procédure itérative continuée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Les procédures sont regroupées dans le diagramme ci-dessous.

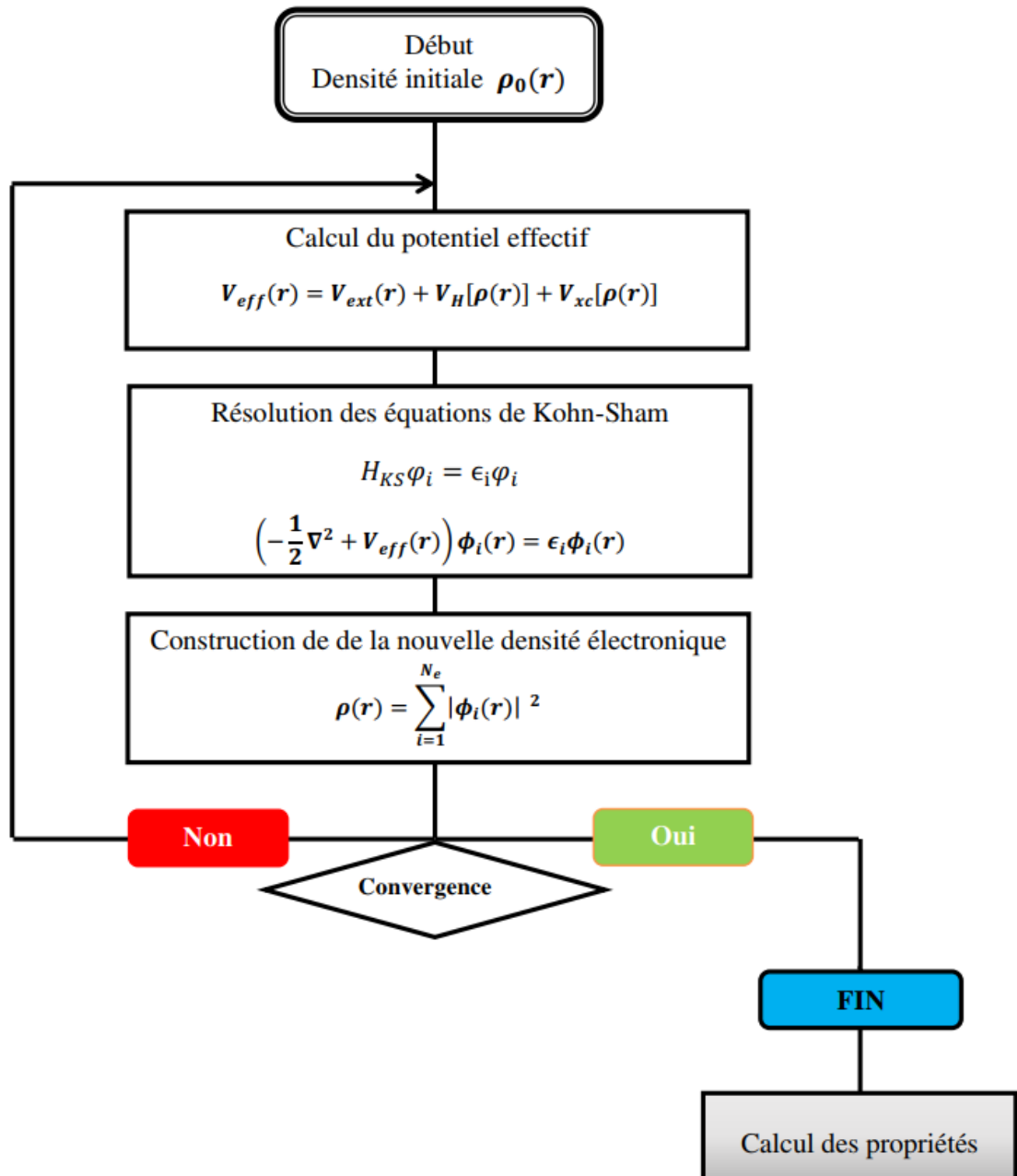


Figure II.2 : Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn Sham.

II - 6.3 Fonctionnelle de l'échange et corrélation.

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), la description des propriétés physiques d'un système dans l'état fondamental passe par la résolution de l'équation de Kohn Sham correspondante (III-13), qui ne peut se faire que si la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est déterminée. Comme nous venons de le voir précédemment, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation concentre ce qui est le plus coûteux à calculer de manière exacte car il contient les effets des interactions électron-électron au-delà du terme d'Hartree. La forme explicite exacte de cette fonctionnelle étant théoriquement non connue, elle doit être approximée.

L'énergie d'échange-corrélation est décomposée en deux termes :

- Le terme d'échange E_X qui traduit le fait que les électrons sont des fermions indiscernables ;
- le terme de corrélation E_C qui est le reste de l'interaction coulombienne entre chaque électron après avoir enlevé le terme de Hartree et le terme d'échange.

$$E_{xc} = E_X + E_C \quad (\text{II.16})$$

L'approximation la plus simple et la plus couramment utilisée de la fonctionnelle $E_{xc}[n(\vec{r})]$ est celle dite: " Approximation locale de la densité " (LDA) [23]. Nous les détaillons ci-dessous.

II - 6.3.1 Approximation de la Densité Locale LDA (Local Density Approximation)

Cette approximation proposée en 1965 par Kohn-Sham. Elle consiste à supposer un gaz inhomogène (réel) similaire à un gaz homogène de même densité $\rho(\mathbf{r})$, pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation. Cette approximation repose sur les deux hypothèses suivantes :

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

Donc, cette approximation remplace le potentiel d'échange-corrélation à chaque point de l'espace par celui d'un gaz d'électrons uniforme de densité , et postule que la fonction d'échange corrélation est de la forme suivante :[24]

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA} [\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.17})$$

$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante $\rho(r)$.

Où le potentielle de l'échange et corrélation est obtenu comme suit :

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial \{\rho(r)\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\}}{\partial \rho(r)} \quad (II.18)$$

En plus de ça, le terme ϵ_{xc}^{LDA} est ressemblé de deux termes ; un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation ϵ_c comme suit :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (II.19)$$

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [21], on écrit le terme relatif à l'échange :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (II.20)$$

Dans lequel nous pouvons exprimer ce dernier analytiquement, tandis que la partie corrélation ϵ_c ne peut être exprimée de manière exacte. Elle était tirée pour des gaz d'électrons homogènes grâce à des simulations du type Monte-Carlo réalisés par Ceperley et Alder [25].

II - 6.3.2 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA).

L'approximation du gradient généralisé GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [26] est une amélioration de LDA et LSDA dans le point où le gaz d'électrons est sous sa forme réelle, i-e non-uniforme et non-local, ce qui tenir en compte l'inhomogénéité de la densité électronique. Donc, l'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité électronique $\rho(r)$ et du gradient $\rho(r)$ comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)|\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (II.21)$$

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

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

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

II - 6.3.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin.

La théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham [27] est largement utilisée pour les calculs de structure électronique auto-cohérente des propriétés de l'état fondamental des atomes, des molécules, et des solides. Dans cette théorie, seule l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} comme fonctionnelle des densités de spin électronique $\rho_{\uparrow}$ et $\rho_{\downarrow}$ doit être approchée. Les fonctionnelles les plus populaires ont une forme appropriée pour des densités variant lentement : l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) [28] [29]:

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

et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [22] :

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

$\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}$ Symbolise respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire.

Seulement que, Malgré les nombreux succès de la L(S)DA et la GGA, on ne peut pas dire que ces méthodes sont parfaites pour approximer le potentiel d'échange-corrélation, dans le tableau I.1 nous regroupons quelques inconvénients pour chaque approximation.

Approximation de la densité locale	Approximation du gradient généralisé
➤ L'énergie de cohésion des solides est régulièrement surestimée, cette erreur augmente proportionnellement avec la diminution de la taille du système. ➤ Les longueurs des liaisons à l'équilibre sont constamment sous-estimées et l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes. ➤ Sous-estime les gaps pour les semi-conducteurs et les composés isolants. ➤ Surestime les fréquences de vibration des petits systèmes.	➤ Conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds. ➤ Sous-estime le gap des semi-conducteurs et des isolants.

Tableau II.1 : Quelques inconvénients pour chaque approximation.

il existe de très nombreuses formalismes de la GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW-91) [30], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) [31], EV-GGA introduit par Engel et Vosko [32], WC-GGA introduite par Wu et Cohen [33] et récemment la méta-GGA [34, 35].

II - 6.3.4 L'approximation DFT + U.

Les systèmes fortement corrélés [36] contiennent un métal de transition ou des ions de terres rares dans leurs structures. Le phénomène de corrélation électronique provient des orbitales *d* ou *f* partiellement remplies. En raison que les approches L(S)DA et GGA, ne peuvent décrire correctement les systèmes corrélés,

Donc pour améliorer les résultats, une tentative a été proposée par Dudarev et al [29] dans le cadre de la correction de la DFT dite DFT+U (LSDA+U, GGA+U), où U est la répulsion coulombienne effectif intrasite entre électrons localisés (terme d'Hubbard). Le principe fondamental de cette approximation est d'ajouter le terme supplémentaire U au potentiel LSDA ou GGA pour chaque orbitales *d* et *f*, afin d'obtenir le bon gap et les bonnes propriétés magnétiques pour les matériaux magnétiques.

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

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad (II.25)$$

Avec :

E^{DFT} : représente la contribution en énergie de la DFT standard (LSDA ou GGA),

E_{Hub} : est une correction de l'énergie d'interaction électron-électron

E_{dc} est un terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans E^{DFT} et E_{Hub} .

L'évaluation de l'énergie avec (II.25) nécessite des expressions pour E_{Hub} et E_{dc} .

De nombreuses formules ont été proposées dans la littérature :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{l,j,m,\sigma} \frac{(U_{ll} - J_{ll})}{2} (n_{ilm\sigma} - n_{ilm\sigma}^2) \quad (II.26)$$

Où :

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

$$N_{ll\sigma} = \sum_m n_{llm\sigma} \quad (\text{II.27})$$

Le paramètre décrit le surcoût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I, tandis que le paramètre correspond à une énergie d'échange

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (\text{II.28})$$

La valeur de U peut être déterminée par trois procédés différents qui sont les suivants :

- Soit à partir des calculs annexes dits « calculs LSDA contraints »[37]
- Soit à partir des résultats expérimentaux.
- Soit par la variation régulière de 2 eV à 8 eV.

II - 6.3.5 Le potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ)

Dans le but d'améliorer les valeurs des énergies de gap, sous-estimée par les approximations précédentes (LDA et GGA), Tran et Blaha [38] ont proposé en 2009 une nouvelle version de potentiel d'échange notée (mBJ) qui modifie et améliore le potentiel de Becke et Johnson (BJ) [39] publiée en 2006, qui a été implémenté dans le code *Wien2k*.

Le potentiel mBJ proposé par Tran et Blaha a la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(\vec{r})}{\rho_\sigma(\vec{r})}} \quad (\text{II.29})$$

Le paramètre c'est donné par la relation suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})} d^3\vec{r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.30})$$

Avec V_{cell} : est le volume de la maille élémentaire, α et β sont deux paramètres Indépendants dont les valeurs sont obtenues par un ajustement dépendant aux résultats expérimentaux :

$$\alpha = -0.012 \text{ et } \beta = 1.023 \text{ Bohr}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.31})$$

$V_{x,c}^{BR}(\vec{r})$ est le potentiel semi-local de Becke-Roussel (BR) [40], qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par les trous d'échange, il est définit comme suite :

$$V_{x,c}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} \right) \quad (\text{II.32})$$

La fonction $x_{\sigma}(\vec{r})$, peut se calculer à partir de l'équation non-linéaire suivante :

$$\frac{x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-\frac{2x_{\sigma}(\vec{r})}{3}}}{x_{\sigma}(\vec{r}) - 2} = \frac{12}{3} \pi^{\frac{2}{3}} \frac{\rho_{\sigma}^{\frac{5}{3}}(\vec{r})}{\left(\nabla^2 \rho_{\sigma}(\vec{r}) - (4t_{\sigma}(\vec{r}) - \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})|^2}{2\rho_{\sigma}(\vec{r})}) \right)} \quad (\text{II.33})$$

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

Le terme $b_{\sigma}(\vec{r})$ est calculé par la relation suivante

$$b_{\sigma}(\vec{r}) = \left(\frac{x_{\sigma}^3(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})}}{8\pi \rho_{\sigma}(\vec{r})} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.34})$$

II - 7 METHODES DE CALCULS

En se basant sur la DFT il existe plusieurs méthodes pour déterminer les propriétés physiques des matériaux, ces méthodes ont été adoptées pour la description des systèmes dont on retient :

- ✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [41, 42] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW)[42, 43] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- ✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [44] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [45, 46] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- ✓ Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [47] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II - 7.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937 Slater a développé la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) [44] Dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

- 1) Des sphères appelés « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon r_0 . (Région I).
- 2) Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Voir Fig. II.3). (Région II).

Dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :

- ❖ Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I)
- ❖ Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes et qui sont écrites sous la forme suivante :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Représente le rayon de la sphère muffin-tin.

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

G : est le vecteur du réseau réciproque.

C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmonique sphériques Y_{lm}

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques. La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.36})$$

Où

E_l : Paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

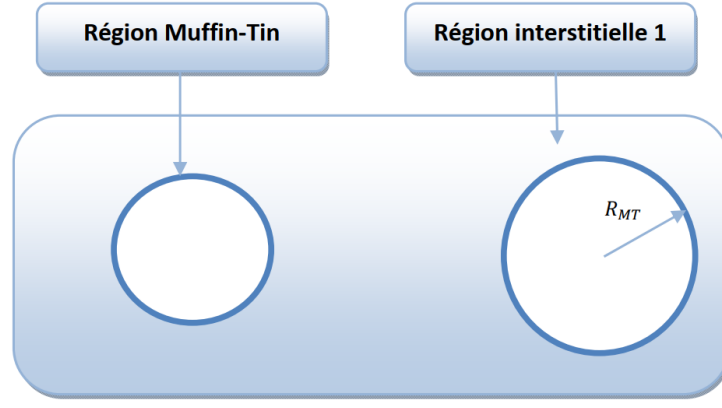


Figure II.3 : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT». Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomique et en région interstitielle

Les fonctions radiales définies par (II.37) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.37})$$

Avec U_1 et U_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater introduit une approximation, appelée l'approximation muffin-tin (MT), où il justifie le choix particulier de ces fonctions [48, 49], présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant.

Les représentations définies dans les expressions (II.35) et (II.36) soient continuées sur les limites des sphères MT, est nécessaire, de ce fait les coefficients doivent être définis en fonction du coefficient des ondes planes existant dans les régions interstitielles. où ce dernier est exprimé comme suit :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}u_l(R)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.38})$$

Avec J_l la fonction de Bessel et l'origine est prise au centre de la sphère. R est le rayon de la sphère MT.

Dans cette méthode (APW), les ondes planes et les paramètres de l'énergie sont appelés les coefficients variationnels, où les coefficients sont déterminés à partir de ces deux coefficients et. De l'autre côté les fonctions individuelles indiqués par G deviennent aussi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, où on peut obtenir alors des ondes planes augmentées (APW)

Le problème majeur engendré par cette méthode est la discontinuité de la fonction $\varphi_G^K(\vec{r}, E)$ à la surface de la sphère MT. Pour assurer une continuité en cette limite, les coefficients A_{lm} doivent être développées en fonction des coefficients C_G . Dans ce développement, si la partie radiale $u_l^\sigma(r, E)$ s'annule pour une valeur de E , il n'y aura pas de continuité. Pour surmonter ça, plusieurs modifications de la méthode ont été proposée[47, 50] en l'occurrence : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized APW), la méthode LAPW+ les orbitales locales (LAPW+lo) et la méthode du potentiel entier LAPW (FP-LAPW: Full Potential LAPW). On verra par la suite ces méthodes.

II - 7.2 Principe de la méthode LAPW

En 1975, Anderson[47] a proposé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)[51, 52]. Est une amélioration de la méthode APW de Slater, constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins.

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et $Y_{lm}(r)$ leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ [53], les fonctions U_l sont déterminées comme dans la méthode APW, et la fonction $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right)rU_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.39})$$

En cas non-relativiste, les fonctions radiales et leurs dérivées assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Ainsi, les fonctions d'onde augmentée deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

B_{lm} : sont des coefficients qui correspondent à la fonction $U_l(r)$.

Si on veut faire une comparaison entre les deux méthodes APW et LAPW on peut mentionner les points suivants :

- L'énergie des bandes au point k dans la méthode LAPW est obtenue avec une diagonale unique alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Dans la méthode APW, le problème d'asymptote est résolu par l'addition de la dérivée de la fonction radiale qui assure le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.

II - 7.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW: *Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*)[54] , aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont préférablement développés en harmonique du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de *Fourrier* dans les régions interstitielles. Donc, elle garantit la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

Avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit. Cependant, un problème fondamental de la FP-LAPW est le traitement des états intermédiaires entre les états de valence et les états de cœur, s'appellent les états de semicœur. Où Il existe deux moyens pour résoudre ce problème :

- a. L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- b. L'utilisation d'un développement en orbitales locale.

II - 7.3.1 Les fenêtres d'énergies multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème de l'état semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [55] Cette procédure de traitement est illustrée dans la Fig. II.4.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode *LAPW*, indépendants, mais toujours avec le même potentiel. La méthode *FP-LAPW* est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

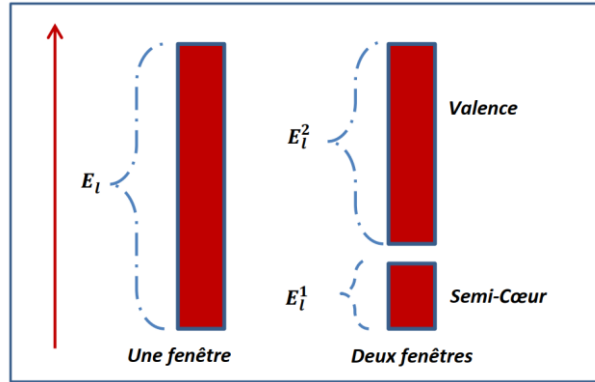


Figure II.4 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

Le développement de la méthode (*LAPW*) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie (proposé par Singh en 1991) [56] a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions:

$$\varphi = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}(r, E_{LO})]Y_{ml}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

Où les coefficients sont de la même nature que les coefficients et Cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II - 8 LE CODE WIEN2K

Une implémentation réussie de la méthode (*FP-LAPW*) est le programme *Wien2k*, un code développé par *Blaha*, *Schwartz* et *Luiz*. Il [57] [58] a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules [57, 59-60]

Le code *Wien2k* est constitué des différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du *Wien2k* sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure II.5).

NN : est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de *Brillouin*.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes [61]:

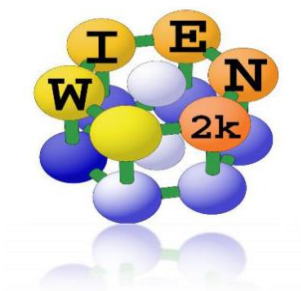
LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.



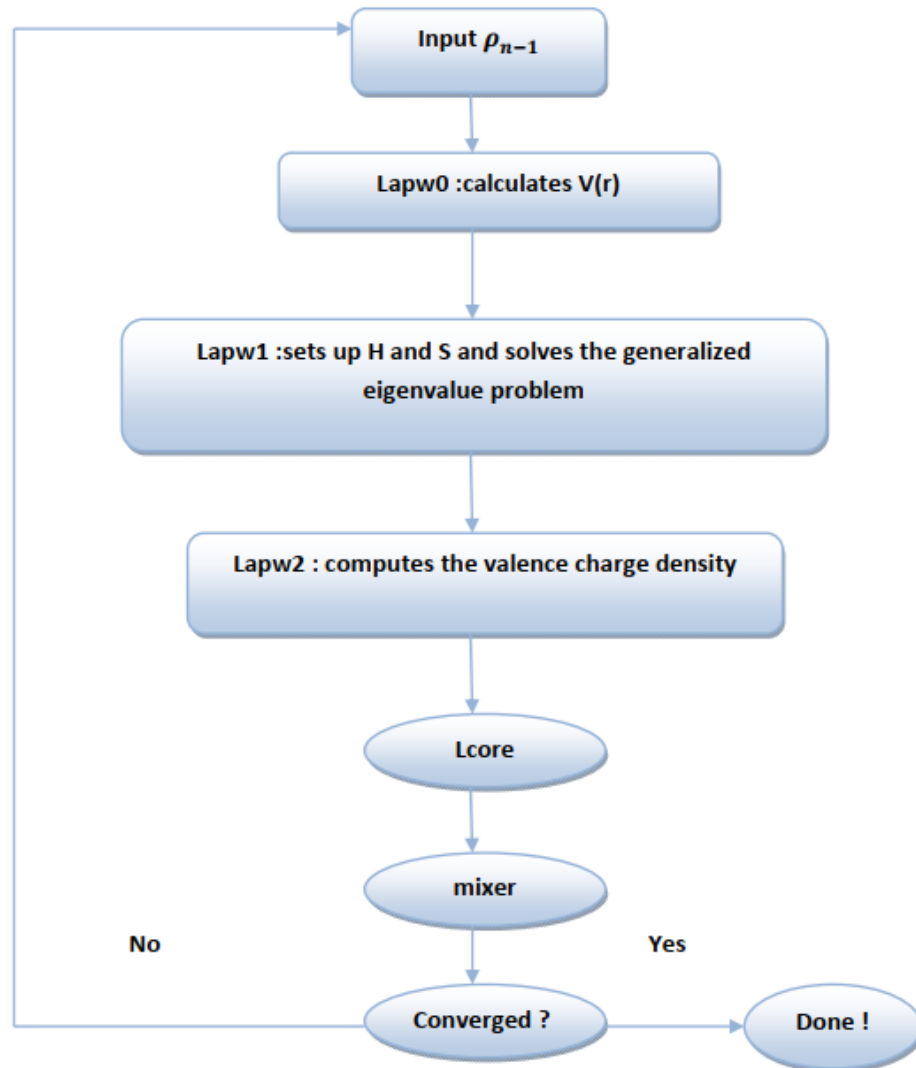


Figure II. 5 : l'organigramme des programmes de Wien2K.

II - 9 LE CODE ABINIT

Est principalement basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Pour étudier la structure électronique, les fonctions de réponse, tel les propriétés des vibrations, propriétés diélectriques ou piézo-électriques, des versions spécialisées de la DFT ainsi que la théorie des perturbations Fonctionnelle de la Densité [62, 63] a été mis en place, offrant une efficacité et une facilité d'utilisation.

Une des avantages de ce code est que c'est un logiciel libre. Abinit est un projet distribué sous licence GNU (GPL <http://www.gnu.org/copyleft/gpl.txt>) par lequel les sources soient et doivent rester librement accessibles à n'importe qui.

II - 10 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les différentes approches théoriques pour la résolution de l'équation de Schrödinger nommées les méthodes ab-initio basées sur la DFT. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à une étude ab-initio basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) nécessitant un certain nombre d'approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et celle de Becke et Johnson modifiée « TB-mBJ ». On aura accès aux propriétés physiques du système étudié à savoir les propriétés structurales, électroniques, magnétiques optiques et mécaniques. Une étude théorique détaillée sera proposée à ces propriétés dans le chapitre qui suit.

Références

- [1] L. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*: Cambridge University Press, vol. 23, no. 5, pp. 542-548, 1927.
- [2] E. Fermi, "Statistical method to determine some properties of atoms," *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607), p. 5, 1927.
- [3] W. Kohn and L. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, 140(4A), p. A1133, 1965.
- [4] F. Menzer and B. Zouchoune, "Modélisation moléculaire et structure électronique des composés organométalliques de type à ligands hétéropolycycliques," 2013.
- [5] S. Lardjane, "Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt," Thèse de doctorat. Belfort-Montbéliard, 2013.
- [6] E. Schrödinger, "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules," *Physical review*, 28(6), 1049, p. 1049, 1926.
- [7] A. Abbad, "étude et caractérisation des composés binaires, ternaires et quaternaires à base de gallium et de zinc," Thèse de doctorat. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 2014.
- [8] R. Parr and W. Yang, "Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, New York)," pp. 1-325, 1989.
- [9] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals," *Reviews of Modern Physics*, 71(5), p. 1253, 1999.
- [10] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons, 2017.
- [11] J. Thijssen, "Computational physics," ed: Cambridge University Press, 1999.
- [12] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, pp. 89-110, 1928.
- [13] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, 61(1), pp. 126-148, 1930.
- [14] J. C. Slater, "Atomic shielding constants," *Physical Review*, 36(1), p. 57, 1930.
- [15] J. Harvey, "DFT computation of relative spin-state energetics of transition metal compounds. In *Principles and applications of density functional theory, in inorganic chemistry I* (pp. 151-184). Springer, Berlin, Heidelberg, 2004.
- [16] C.-K. Skylaris, "The Computational Modelling of Heavy Atom Chemistry," Thèse de doctorat. University of Cambridge, 1999.
- [17] C. Adamo, M. Cossi, and V. Barone, "An accurate density functional method for the study of magnetic properties: the PBE0 model," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 493(1-3), pp. 145-157, 1999.

- [18] L. Thomas, "Eine statistische method zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente," *Zeitschrift für Physik*, 48(1), pp. 542-560, 1927.
- [19] E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente," *Zeitschrift für Physik*, pp. 73-79, 1928.
- [20] P. Dirac, "On the annihilation of electrons and protons," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*: Cambridge University Press, *Philosophical Society* (Vol. 26, pp. 361-375 1930.
- [21] J. C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," *Physical review*, 81(3), p. 385, 1951.
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, 136(3B), p. B864, 1964.
- [23] U. Von Barth and L. Hedin, "A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13), p. 1629, 1972.
- [24] S. Cottenier, KU Leuven, Belgium, "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction," *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, 4(0), p. 41, 2002.
- [25] D. Ceperley and B. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical review letters*, 45(7), p. 566, 1980.
- [26] J. Perdew, "Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole," *Physical Review Letters*, 55(16), p. 1665, 1985.
- [27] C. Filippi, D. Singh, and C. Umrigar, "All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors," *Physical Review B*, 50(20), p. 14947, 1994.
- [28] A. Liechtenstein, V. Anisimov, and J. Zaanen, "Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators," *Physical Review B*, 52(8), p. R5467, 1995.
- [29] S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, and A. Sutton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study," *Physical Review B*, 57(3), p. 1505, 1998.
- [30] J. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical review B*, 45(23), p. 13244, 1992.
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, 77(18), p. 3865, 1996.
- [32] E. Engel and S. Vosko, "Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations," *Physical Review B*, 47(20), p. 13164, 1993.

- [33] Z. Wu and R. Cohen, "More accurate generalized gradient approximation for solids," *Physical Review B*, 73(23), p. 235116, 2006.
- [34] J. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, "Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation," *Physical review letters*, 82(12), p. 2544, 1999.
- [35] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. Scuseria, "Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids," *Physical Review Letters*, 91(14), p. 146401, 2003.
- [36] V. Anisimov and Y. Izyumov, "Electronic Structure Calculations in One-Electron Approximation," In *Electronic Structure of Strongly Correlated Materials*, pp. 9-45, 2010.
- [37] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, "Accurate quasiparticle spectra from self-consistent GW calculations with vertex corrections," *Physical review letters*, 99(24), p. 246403, 2007.
- [38] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters*, 102(22), p. 226401, 2009.
- [39] A. D. Becke and E. Johnson, "A simple effective potential for exchange," *The Journal of chemical physics*, 124(22), p. 221101, 2006.
- [40] A. Becke and A. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model," *Physical Review A*, 39(8), p. 3761, 1989.
- [41] F. Bloch, "Quantum mechanics of electrons in crystal lattices," *Z. Phys*, 52, pp. 555-600, 1928.
- [42] J. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol. 2: Symmetry and Energy Bands in Crystals*. New York, 1965.
- [43] C. Herring, "A new method for calculating wave functions in crystals," *Physical Review*, 57(12), p. 1169, 1940.
- [44] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, 51(10), p. 846, 1937.
- [45] J. Koringa, "On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal," *Physica*, 13(6-7), pp. 392-400, 1947.
- [46] F. Ham and B. Segall, "Energy bands in periodic lattices—Green's function method," *Physical Review*, 124(6), p. 1786, 1961.
- [47] O. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, 12(8), p. 3060, 1975.
- [48] V. Heine and M. Lee, "Resolution of Ambiguity in Derivation of Pseudopotentials from Phase Shifts," *Physical Review Letters*, 27(12), p. 811, 1971.
- [49] T. Starkloff and J. Joannopoulos, "Local pseudopotential theory for transition metals," *Physical Review B*, 16(12), p. 5212, 1977.

- [50] D. Koelling and G. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5(11), p. 2041, 1975.
- [51] G. Kresse, J. Hafner, and R. Needs, "Optimized norm-conserving pseudopotentials," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4(36), p. 7451, 1992.
- [52] T. Takeda and J. Kubler, "J. Phys. F: Met. Phys," 1979.
- [53] W. BENSTAALI, "etude des proprietes optoelectroniques et magnetiques des composes Zn_xCd_x dopes par des metaux de transition," Thèse de doctorat. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 2014.
- [54] D. Hamann, "Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials," *Physical Review Letters*, 42(10), p. 662, 1979.
- [55] R. Gaspar, "Über eine approximation des Hartree-Fockschen potentials durch eine universelle potentialfunktion," *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 3(3), pp. 263-286, 1954.
- [56] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, 43(8), p. 6388, 1991.
- [57] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, "Charge distribution and electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$," *International Journal of Quantum Chemistry*, 38(S24), p. 2051, 1990.
- [58] P. Blaha, K. Schwarz, and R. Augustyn, "Technical University of Vienna Report No," 1993.
- [59] B. Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, "Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite," *American Mineralogist*, 81(5-6), pp. 545-549, 1996.
- [60] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, "Frustrated H-induced instability of Mo (110)," *Physical review letters*, 74(8), p. 1387, 1995.
- [61] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, and K. Schwarz, "Improving the efficiency of FP-LAPW calculations," *Computer Physics Communications*, 126(3), pp. 294-309, 2000.
- [62] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, "Green's-function approach to linear response in solids," *Physical review letters*, 58(18), p. 1861, 1987.
- [63] S. Baroni, "de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi," *Rev. Mod. Phys*, 73, p. 515, 2001.
- [64] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, 42(14), p. 8858, 1990.

CHAPITRE III

Le Manganite de lanthane LaMnO_3

III - 1. Introduction

Le manganite de lanthane LaMnO_3 est le composé parent des oxydes pérovskites à base de manganites, ce système a servi comme modèle pour l'étude de la relation entre les propriétés de transport et le magnétisme de ces matériaux [1, 2]. Le composé LaMnO_3 et ses dérivés ont connu un grand intérêt dans les travaux expérimentaux de E. Wollan et W. Koehler sur l'ordre magnétique. L'ordre orbital particulier est responsable de la structure magnétique de type (A-AFM). Il présente une gamme de corrélation électronique (force différente des interactions électroniques dans le système) en fonction de la température. Le système est antiferromagnétique de type (A-AFM) dans une température inférieure à la température de Néel $T_N = 140 \text{ K}$ [3], avec un point de Curie approximativement autour de $T_c = 160 \text{ K}$ [4, 5]. Le système montre des interactions entre les orbitales désordonnées à la température supérieure à 750 K dans une phase ferromagnétique.

Ce composé se cristallise dans une symétrie orthorhombique de type GdFeO_3 et avec un groupe d'espace $Pbnm$. Une étude plus fine se basant sur la diffraction des neutrons montre des déformations des octaèdres MnO_6 résultantes de la présence du cation Mn^{3+} (d^4) de type Jahn-Teller [6]. L'obtention de LaMnO_3 stœchiométrique est très rare du fait de l'instabilité électronique de Mn^{3+} [7] : remplissage partiel des orbitales antiliantes e_g^* ($t_{2g}^3 e_g^{*1}$) diminuant l'énergie de stabilisation du champ cristallin. Par conséquent, la structure du manganite de lanthane stœchiométrique est déformée et instable lorsque le site B est occupé uniquement par Mn^{3+} . De ce fait, l'écart à la stœchiométrie apparaît le moyen le plus simple pour réduire cette instabilité. Ainsi, dans le cas d'une oxydation, il peut être constaté que l'effet Jahn-Teller dû à la présence des ions Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^{*1}$) diminue avec l'augmentation de la concentration des ions Mn^{4+} (t_{2g}^3) et entraîne donc la diminution de la distorsion de la structure. Selon des travaux antérieurs [8-10], l'étude de la structure cristalline du manganite de lanthane montre que ces oxydes cristallisent dans la symétrie cubique et plus fréquemment dans les symétries orthorhombique ou rhomboédrique.

La cristallisation dans l'un ou l'autre de ces systèmes est dépendante de l'écart à la stœchiométrie et du taux de Mn^{4+} dans le sous réseau B. Il a été montré que la manganite de lanthane peut être préparée avec un pourcentage de Mn^{4+} atteignant 58 % [11]. De ce fait, l'augmentation progressive de la concentration en Mn^{4+} entraîne un changement de la structure cristalline de l'orthorhombique au rhomboédrique puis cubique [8, 11]. Le solide de structure rhomboédrique et cubique contient respectivement plus de 20 % et 30 % de manganèse tétravalent. Une des conséquences importantes de cette modification structurale est l'apparition du

ferromagnétisme dû à une interaction $\text{Mn}^{3+}\text{-O- Mn}^{4+}$ pour les structures cristallines rhomboédrique et cubique [12].

Par la suite nous présentons et nous discutons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques et magnétique du composé LaMnO_3 dans les trois phases (cubique, orthorhombique et rhomboédrique), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant deux méthodes des ondes planes la première c'est la méthode (FP-LAPW) implémenté dans le code Wien2K.

Dans un premier temps, la configuration de spin la plus stable parmi les configurations ferromagnétique et antiferromagnétique ont été investiguée, puis suivie par l'étude des différentes propriétés structurales (paramètre du réseau à l'équilibre, module de compressibilité et sa dérivée). Par la suite on a étudié leurs propriétés électroniques (les structures de bande, les densités d'états totales et partielles et densité électronique), les propriétés magnétiques (le moment magnétique). La deuxième méthode (PP-PW) implémentée dans le code ABINIT, pour déterminer les propriétés mécaniques.

III - 2. Structure cristallographique

Dans plusieurs études, le composé LaMnO_3 peut avoir une structure cubique, orthorhombique et rhomboédrique [13]. Le matériau LaMnO_3 se cristallise dans les conditions ambiantes (température et pression) dans la structure orthorhombique [6]. Avec le groupe d'espace $Pnma$ (classé 62 dans le tableau international de la cristallographie). Nous avons utilisé des paramètres du réseau expérimentales [14] suivantes : $a = 5,72980 \text{ \AA}$, $b = 7,67220 \text{ \AA}$ et $c = 5,53630 \text{ \AA}$

Cette structure a été vérifiée par M. Gilleo [15] et par J. Elemans et al. [16]. L'ion manganèse est entouré de six ions oxygène formant des octaèdres MnO_6 partageant un coin. Le tableau III - 1 donnant les positions atomiques de la structure orthorhombique, cubique et rhomboédrique du LaMnO_3

Tableau III - 1. Positions atomiques de la structure orthorhombique, cubique et rhomboédrique du LaMnO_3

Atome	Orthorhombique				Cubique				Rhomboédrique			
	site	x	y	z	Site	x	y	z	Site	x	y	z
La	4c	0.0497	0.25	0.9949	1a	0	0	0	6a	0	0	0.75
Mn	4b	0	0	0	1b	0.5	0.5	0.5	6b	0	0	0
O1	4c	0.488	0.25	0.0732	3C	0.5	0.5	0	18e	0.5567	0	0.25
O2	8d	0.1942	0.5418	0.2266								

Une transformation thermiquement fait passer le composé LaMnO_3 de la symétrie orthorhombique à la symétrie cubique, cette transformation a été observée par C. Iserentant et al. [17], bien qu'à une température (523 K) [6]. avec le groupe d'espace $Pm-3m$ (classé 221 dans le tableau international de la cristallographie). (figure 2), $a = b = c = 3,88 \text{ \AA}$ [18], et à haute température (supérieure à 1010 K) [19] la phase devient rhomboédrique (paramètres cristallographiques $a = b = c = 5,447 \text{ \AA}$ [20]) avec le groupe d'espace $R-3c$ (classé 167 dans le tableau international de la cristallographie). Sur la figure III - 1 est illustrée la visualisation cristallographique de structure LaMnO_3 de la phase orthorhombique à la phase cubique puis la phase rhomboédrique qui sont obtenue en utilisant le programme de visualisation 3D VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [21]

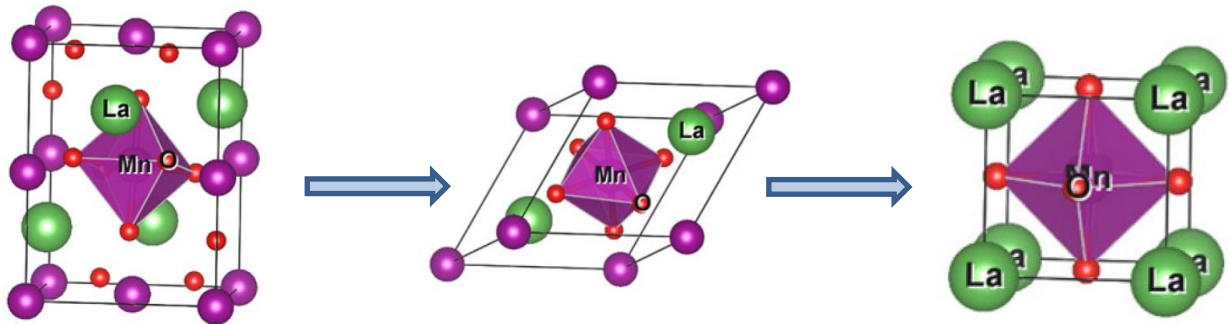


Figure III - 1. Structure orthorhombique, cubique et rhomboédrique du LaMnO_3

III - 3. Détail de calcul

Dans cette investigation , on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) [22] dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) telle que la mise en œuvre dans le code Wien2K [23] , pour exécuter le calcul des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques. Le terme de potentiel d'échange et de corrélation était traité par l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) de Wu et Cohen

(WC-GGA) [24] et par l'approximation GGA+U[25, 26], où ce dernier nous permet de décrire correctement la corrélation électronique dans les métaux de transition fortement corrélés.

Nous avons utilisé les valeurs de $U = 4\text{eV}$ et $J = 0\text{ eV}$ pour tous nos composés, où U et J sont respectivement la répulsion de Coulomb (U) et l'échange de règles de Hund (J). Ces valeurs ont été prises à partir des références [27, 28].

Pour mieux décrire les propriétés électronique, nous avons également utilisé l'approche de Tran et Blaha (mBJ) [29, 30], dans cette approximation on a calculé les gaps énergétiques avec une précision similaire à celle de l'expérimental [21]. Le principe de la méthode FP-LAPW est de diviser l'espace en sphères Muffin-tin (MT) et la région interstitielle située entre les sphères, à fin d'éviter le chevauchement de ces sphères, leur rayon (RMT) pour chaque composé est illustré dans le tableau III - 2.

Le moment angulaire maximum pour l'expansion de la fonction d'onde dans la sphère de muffin-tin était limité à $l_{\text{max}} = 10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans cette région interstitielle, les fonctions d'onde plane sont limitées à $R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}} = 7$ où R_{mt} indique le plus petit rayon de la sphère atomique et K_{max} est la valeur maximale du plus grand vecteur K dans l'expansion de l'onde plane pour obtenir la convergence des valeurs propres. Les nombres de k-points dans la première zone de Brillouin (BZ) sont illustrés dans le tableau III - 2. Les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale du cristal converge vers 10^{-4} Ry .

Tableau III – 2 : Les valeurs des RMT Le nombre de k-points et La configuration électroniques pour chaque élément utilisé pendant nos calculs.

	Atome	O- LaMnO_3	C- LaMnO_3	R- LaMnO_3	Configuration électronique
RMT (a.u)	La	2.0	2.0	2,2	[Xe] $5d^1 6s^2$
	Mn	1.90	1.90	2,0	[Ar] $3d^5 4s^2$
	O	1.60	1.60	1.60	[He] $2s^2 2p^4$
k-points		120 (10 x 7 x 11)	84 (14 x 14 x 14)	110 (10 x 10 x 10)	

Les propriétés mécaniques ont été calculées également, en utilisant le code ABINIT [31] basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et aussi sur la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) [32, 33]. Cette dernière méthode est utilisée pour

déterminer les constantes élastiques du cristal, les fréquences optiques des phonons, la susceptibilité diélectrique, la matrice dynamique, la réponse linéaire et non-linéaire, ...etc

III - 4. Résultats et discussion

III - 4. 1. Propriétés structurales

Pour une étude approfondie des propriétés physiques dans notre méthode d'investigation, où il est fondamental de connaître les propriétés structurales des différentes pérovskites car elles représentent une clé de départ pour n'importe quel calcul basé sur les méthodes ab-initio. Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que Les paramètres des réseaux, le module de compression B (Bulk modulus) et sa dérivée B' par rapport à la pression, nous avons suivi les différentes étapes suivantes.

L'optimisation s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume $E=f(V)$ tout en gardant les (rapports b/a , c/a constant) puis l'optimisation du paramètre b par l'évaluation de l'énergie total en fonction de rapport b/a en gardant le volume, et le rapport c/a constant aussi pour le paramètre c par l'évaluation de l'énergie total en fonction de rapport c/a (volume et le rapport b/a constant) pour définir les paramètres de maille finales.

Pour déterminer la stabilité magnétique de notre matériau pérovskite LaMnO_3 , nous avons effectués un calcul dans les quatre états : ferromagnétique (FM) et trois antiferromagnétique (AFM), AFM de type A (AFM-A) AFM de type C (AFM-C) et AFM de type G (AFM-G) (figures III – 2, III – 3 et III - 4). L'état magnétique le plus stable de nos composés pérovskites correspond à la phase ayant une énergie minimale. Les résultats obtenus sont ensuite ajustées par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [34].

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

B_0 : est le module de compression.

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

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

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

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_{p=0} \quad \text{III - 3}$$

Dans la figure III - 5, ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois phases de LaMnO_3 , obtenue par les potentiels d'échange et corrélation. GGA+U, Selon les courbes énergie-volume du système ; il est évident que les deux phases cubique et rhomboédrique de LaMnO_3 présentent l'état ferromagnétique (FM) le plus stable. Mais pour la phase orthorhombique l'énergie atteint son minimum à la phase antiferromagnétique type A-AFM, Par conséquent, dans ce qui suit, nous allons déterminer les différentes propriétés de LaMnO_3 cubique et rhomboédrique dans la phase FM, et pour LaMnO_3 orthorhombique dans la phase (AAFM) Les résultats concernant l'énergie de l'état fondamental sont rapportés dans le tableau III.3.

D'après le tableau III.3 on remarque que les différences d'énergie entre les phases magnétiques sont très faibles ($\Delta E < 0.01\text{Ry}$), cela signifie que la transition d'une phase à l'autre est très possible sous certaines conditions tel que la température, la pression ou le dopage.

Par comparaison les résultats sur les paramètres de réseau (a, b, c) obtenu par l'approximation GGA+U présentée dans le tableau (III - 4). On constat que les valeurs sont supérieures comparativement aux expérimental par une surestimation typique de la GGA+U, la valeur du module de compression B de la structure orthorhombique est grande et cela indique que le cristal est dur qui peut être attribué à la liaison covalente de système.

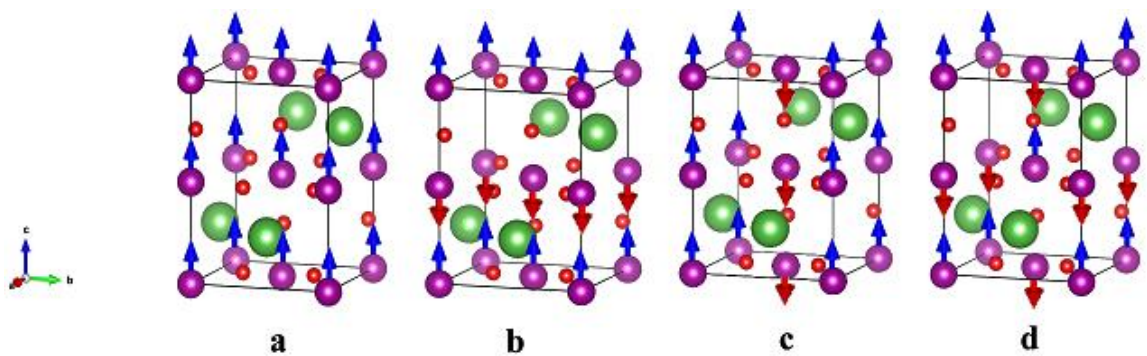


Figure III-2. Représentation schématique des quatre configurations magnétiques dans la structure orthorhombique de LaMnO_3 a) FM, b) A-AFM, c) C-AFM et d) G-AFM.

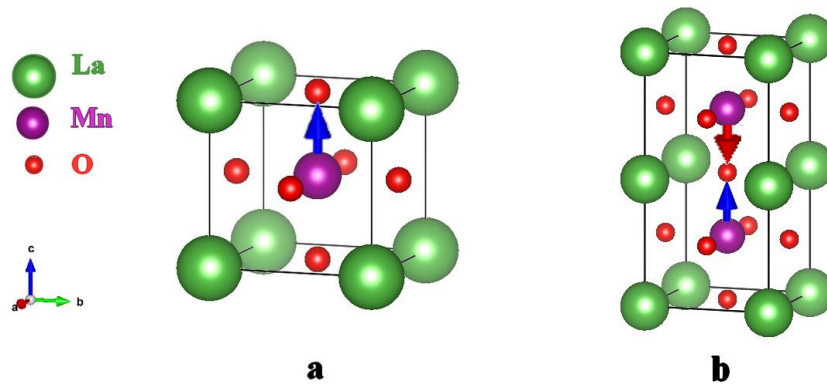


Figure III - 3. Représentation schématique des deux configurations magnétiques dans la structure cubique de LaMnO_3 a) FM b) AFM.

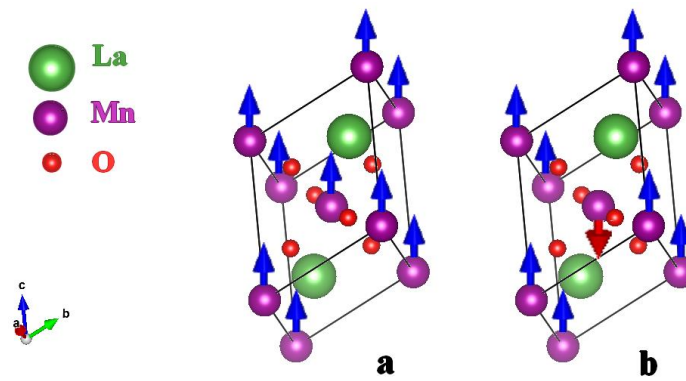


Figure III - 4. Représentation schématique des deux configurations magnétiques dans la structure rhomboédrique de LaMnO_3 a) FM b) AFM.

Tableau III - 3. L'énergie totale (Ry) et le volume (a.u.^3) de LaMnO_3 (orthorhombique, cubique et rhomboédrique) en utilisant l'approximation GGA+U.

	Config. spin	Energie (Ry)	Volume (a.u.^3)
O-LaMnO_3	FM	-79045,58000	1718,98115
	A-AFM	-79045,58635	1714,67955
	C-AFM	-79045,55267	1710,20842
	G-AFM	-79045,56125	1704,00118
C-LaMnO_3	FM	-19760,94261	425,93363
	AFM	-19760,94136	425,34572
R-LaMnO_3	FM	-39521,7841	904,4556
	AFM	-39521,78272	905,93156

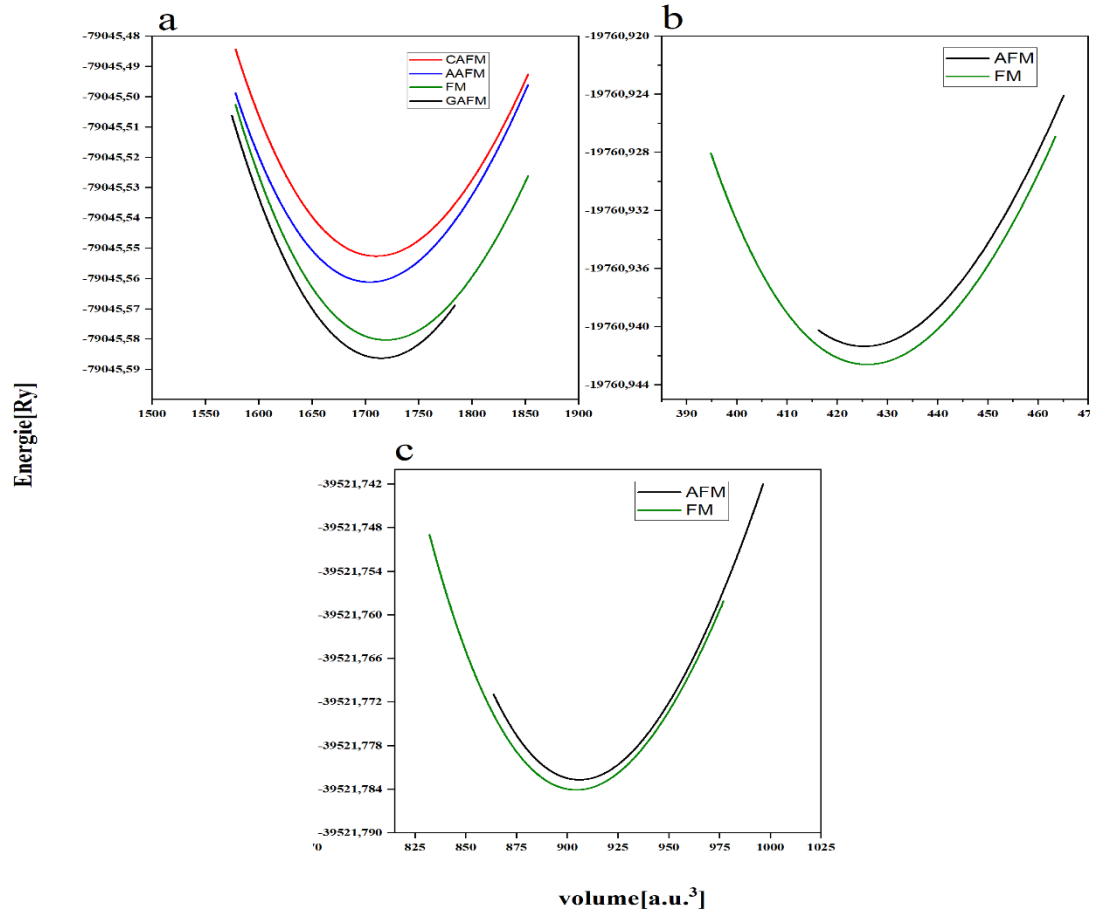


Figure III - 5. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LaMnO_3 obtenue par l'approximation GGA+U (a) O- LaMnO_3 , (b) C- LaMnO_3 (c) R- LaMnO_3 .

Tableau III - 4. Paramètres du réseau, module de compression B sa dérivée B' pour LaMnO_3 (orthorhombique, cubique et rhomboédrique) en utilisant l'approximation GGA+U

	O- LaMnO_3					C- LaMnO_3			R- LaMnO_3		
	Exp [14]	GGA+U				Exp [18]	GGA+U		Exp [20]	GGA+U	
		FM	C-AFM	A-AFM	G-AFM		FM	AFM		FM	AFM
a (Å)	5.72	5.90	5.65	5.69	5.61	3.88	4.14	3.99	5.44	5.78	5.65
$\Delta a/a$ (%)		3.08	1.25	0.62	1.9		6.88	2.75		6.18	3.69
b (Å)	7.67	8.05	7.77	7.67	7.72						
$\Delta b/b$ (%)		5.03	1.13	0.05	0.65						
c (Å)	5.53	5.82	5.78	5.81	5.74						
$\Delta c/c$ (%)		5.25	4.40	5.05	3.79						
$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	90	90	90	90	90	90	90	90	60.65	63.84	62.13
B (GPa)		158.76	169.26	177.03	150.7		163.22	117.34		152.57	116.48
B'		2.41	3.82	5	5		4.64	4.67		4.79	4.62

Tableau III - 5. Les longueurs de liaison théoriques et expérimentales des O- LaMnO_3 , C- LaMnO_3 et R- LaMnO_3 .

	O- LaMnO_3		R- LaMnO_3		C- LaMnO_3	
	Exp [14]	calc	Exp [18]	calc	Exp [20]	calc
Mn_O(Å)	(2x)1.906 (2x)1.961 (2x)2.179	(2x)1.94980 (2x)1.96509 (2x)2.22060	(6x) 1.9603	(6x)2.14481	(6x) 1.94	(6x) 2.07365
La_O (Å)	(2x)2.451 (2x)2.549 (2x)2.629 (2x)2.710	(2x)2.48499 (2x)2.58805 (2x)2.66583 (2x)2.73206	(5x)2.7413 (3x)2.4385	(5x)2.64522 (3x)2.92141	(12x)2.7435	(12x) 2.9325

Le manganèse dans les oxydes pérovskites entouré par six anions voisins dans un environnement octaédrique (coordination 6), l'espace de groupe de ces composés dépend fortement de la distribution des anions dans les octaèdres de coordination (MnO_6). Les longueurs de liaisons des composés sont présentées dans les Tableau III - 5, ils en résultent que pour les deux phases cubique et rhomboédrique, les longueurs de liaison Mn-O sont identiques, qui ce n'est pas le cas pour la phase orthorhombique ; les liaisons Mn-O présentent trois valeurs différentes à cause du déplacement de l'atome du Mn suivant l'axe b et c. elles varient entre 1.9498 Å et 2.2206 Å. On déduit que l'octaèdre MnO_6 de LaMnO_3 cubique et rhomboédrique présente une forme symétrique, par contre l'octaèdre dans LaMnO_3 orthorhombique est non-symétrique.

III - 4. 2. Propriétés électroniques de l'oxyde LaMnO_3

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau ainsi que de préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur). Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités de charges et les densités d'états.

III - 4. 2. a. La structure de bande

La représentation des bandes d'énergie donne les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ dans réciproque. Les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin l'espace sont représentées. Cette zone est définie comme étant le volume minimal du réseau réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner- Seiz dans le réseau de Bravais (Figure III - 6), caractérisée par des lignes de haute symétrie : Δ , Λ , Σ et des points de haute symétrie : Γ , L , U , X , appelés points critiques. Ces

points sont liés à des directions, elles-mêmes décrites par des symboles. Nous avons illustré dans le tableau III – 6, Les différents symboles et leurs descriptions pour différent structures

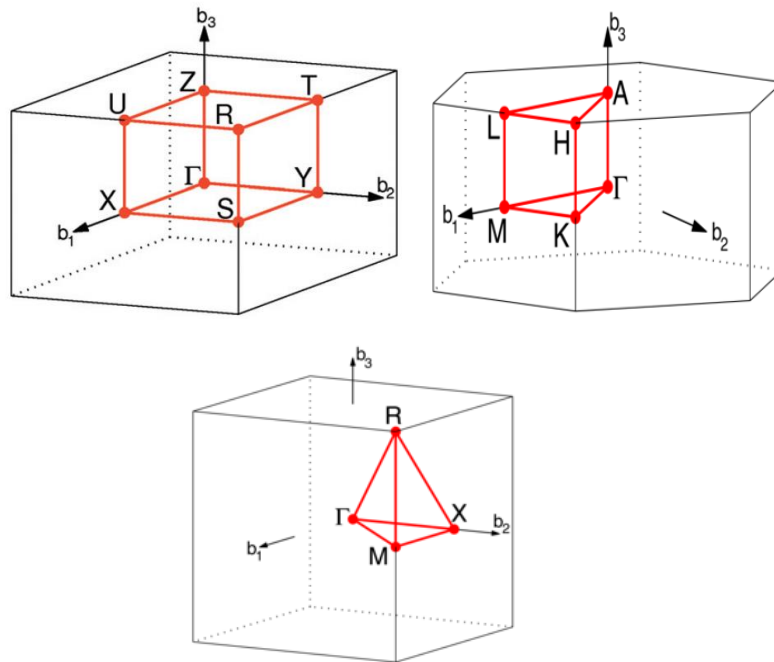


Figure III - 6. Première zone de Brillouin pour un système orthorhombique cubique et hexagonale [35].

Tableau III - 6. Différents points de symétrie pour différentes structures [36].

Symbol et description	Structure
Γ: centre de la zone de Brillouin	
M: milieu d'une arête R: sommet X: centre d'une face	Cubique simple
K: milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales L: centre d'une face hexagonale U: milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face carrée W: sommet X : centre d'une face carrée	Cubique à faces centrée
A: centre d'une face hexagonale H: sommet K: milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaire L: milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire M: centre d'une face rectangulaire	Hexagonal

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

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

Dans les **isolants** et les **semi-conducteurs**, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite qui sépare les bandes de valence et de conduction. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. On distingue deux types de gap :

Gap direct : le minimum de la bande de conduction possède le même vecteur k que le maximum de la bande de valence.

Gap indirect : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont en des points différents de l'espace réciproque.

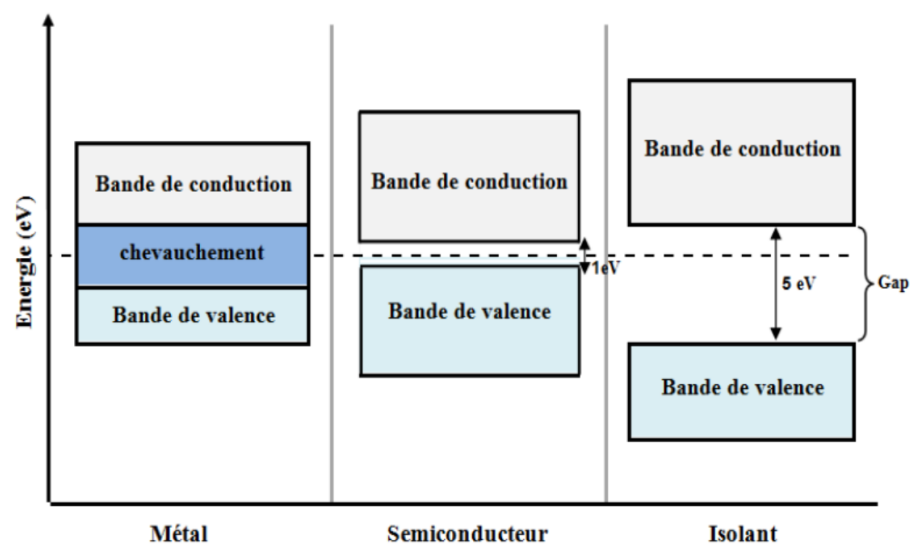


Figure III - 7. Position des bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant.

Les structures de bande d'énergie électronique de notre composé LaMnO_3 pour les trois phases orthorhombique, cubique et rhomboédrique ont été calculées le long des lignes de symétrie élevées dans la zone de Brillouin. Les résultats obtenus sont calculés à travers des différents potentiels par l'utilisation des approximations GGA+U et TB-mBJ, dans le but de trouver la bande interdite en meilleur accord avec la bande interdite expérimentale [29].

Les résultats obtenus sont schématisés dans les figures III - 8, III - 9 et III - 10 respectivement pour O- LaMnO_3 et C- LaMnO_3 et R- LaMnO_3 pour (Spin Up et Spin Down).

➤ Selon ces figures, on peut voir clairement que, Le composé O- LaMnO_3 (AAFM) possède un gap indirect de semi-conducteur (figure III - 8), où le maximum de la bande de valence est situé au point **Z et U** et le minimum de la bande de conduction est au point Γ . avec les valeurs 0,24 eV et 1,16 eV à l'aide de l'approximation GGA+U et TB-mBJ respectivement.

➤ Les structures de bande calculée pour LaMnO_3 cubique et rhomboédrique présentées sur la figure III - 9 et III - 10, montrent que les deux composés C- LaMnO_3 et R- LaMnO_3 présentent un comportement ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation en spin égale 100% au niveau de Fermi. On note le caractère semi-conducteur pour les spins minoritaires et le caractère métallique pour les spins majoritaires.

➤ LaMnO_3 cubique possède un gap indirect (R- Γ) de 2.30 eV 2.93 eV par l'approche GGA+U et TB-mBJ, respectivement. Par contre, R- LaMnO_3 possède un gap direct de (au point Γ) de 2,10 eV 4,15 eV par l'approche GGA+U et TB-mBJ, respectivement.

➤ On note que les structures des bandes qui sont obtenues par GGA+U et TB-mBJ ont les mêmes topologies avec des décalages seulement entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sans aucun changement de la nature des gaps d'énergie. Pour les trois phases de LaMnO_3 .

➤ Les différentes valeurs des gaps d'énergie qui sont obtenues par GGA+U et TB mBJ sont présentées dans le Tableau III - 7 et III - 8, nous pouvons constater que la valeur du gap par l'approximation GGA+U est inférieure que la valeur de gap obtenu par l'approximation TB-mBJ, et que cette dernière approximation révèle des valeurs de gap en bon accord avec l'expérimental.

Tableau III - 7. La bande interdite demi-métallique E_{HM} (eV), de la bande interdite à spin minoritaire E_g (eV) et de la polarisation de spin P (%) au niveau de Fermi (E_F) de LaMnO_3 (cubique et rhomboédrique) obtenus en utilisant GGA+U et TB-mBJ.

			E_{HM} (ev)	E_g (ev)	$\rho_{\uparrow}(E_F)$	$\rho_{\downarrow}(E_F)$	P (%)
R-LaMnO_3	FM	GGA+U	0.77	2.10	1.199	0	100
		TB-mBJ	0.90	4.15	0.668	0	100
C-LaMnO_3	FM	GGA+U	0.55	2.30	0.619	0	100
		TB-mBJ	1.29	2.93	0.625	0	100

Tableau III - 8. Gaps énergétiques (E_g) de O- LaMnO_3 en utilisant GGA+U and TB-mBJ.

	Notre calc		Autre calc		Exp.
	GGA+U	TB-mBJ	GGA+U	TB-mBJ	
gap (E_g) (ev)	0.24	1.16	0.8 [37] 0.81 [38]	1.02 [39]	0.24 [13] 1.2 [40]

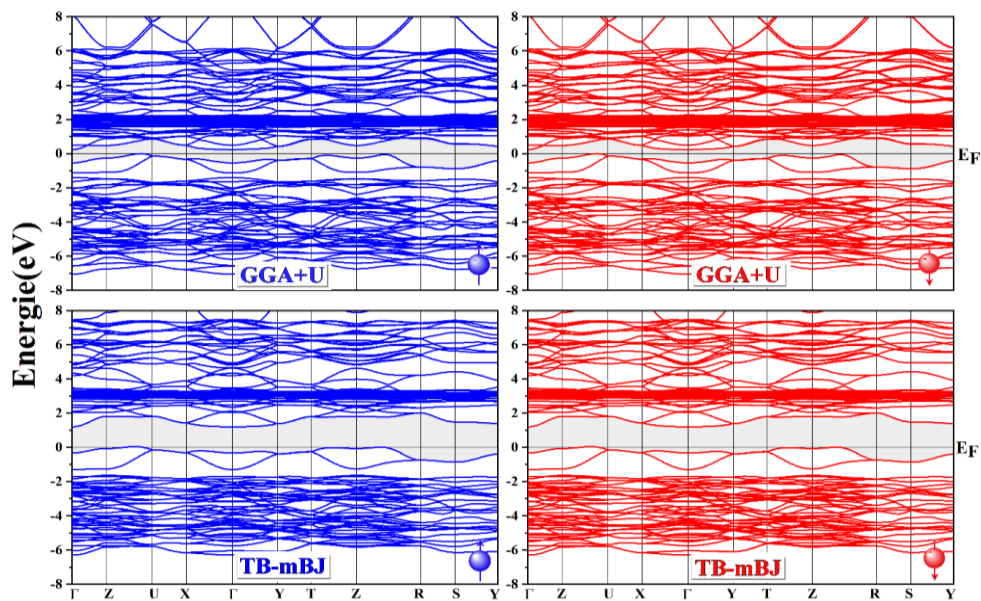


Figure III - 8. La structure des bandes du composé O- LaMnO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ

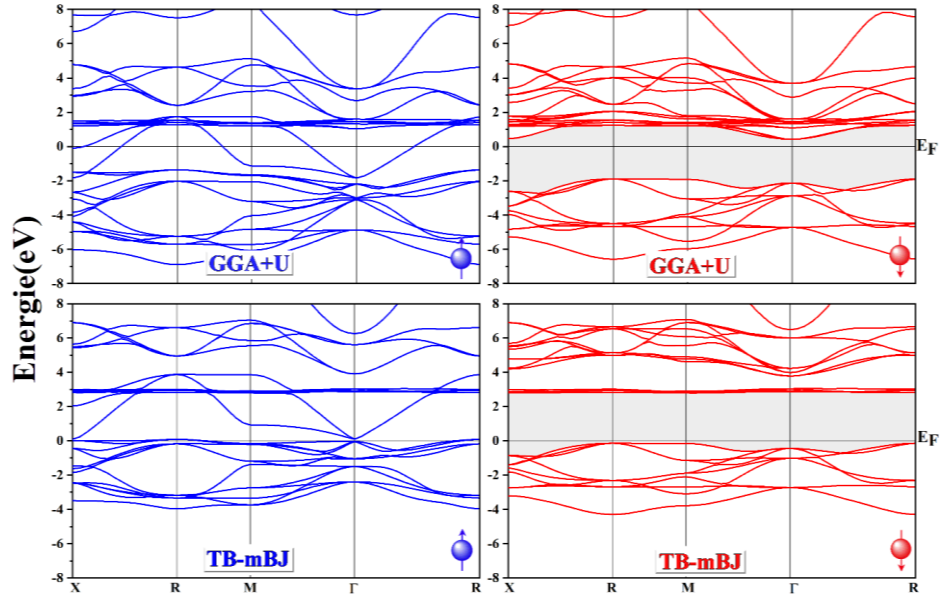


Figure III - 9. La structure des bandes du composé C- LaMnO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ

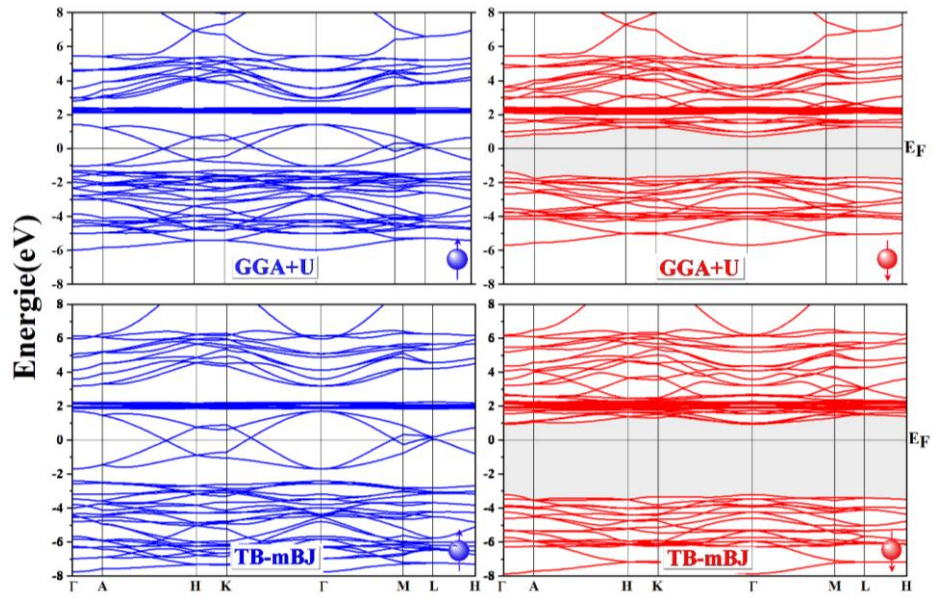


Figure III - 10. La structure des bandes du composé R- LaMnO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ

Les semi-conducteurs se caractérisent par une bande interdite (gap énergétique), qui sépare les états situés sur une bande supérieure dans la bande de valence (VB) et les états situés sur une bande inférieure dans la bande conduction (CB).

Ainsi nous avons calculé le gap demi-métallique E_{HM} qui est un paramètre important à considérer pour des applications potentielles dans les dispositifs spintroniques ; il est défini comme

étant la différence d'énergie entre les minimums de la bande de conduction et le niveau de Fermi (E_F).

Quant aux valeurs des gaps énergétiques (E_g) et (E_{HM}), relatives aux deux composés réalisés par l'approche (GGA+U et TB-mBJ), elles sont présentées dans le Tableau III - 7.

La polarisation de spin (P) au niveau de Fermi E_F (en relation avec les densités d'états électroniques DOS), d'un matériau est définie par l'équation suivant :

$$P = \frac{\rho^{\uparrow}(E_F) - \rho^{\downarrow}(E_F)}{\rho^{\uparrow}(E_F) + \rho^{\downarrow}(E_F)} \quad \text{III - 4}$$

Où $\rho^{\uparrow}(E_F)$ et $\rho^{\downarrow}(E_F)$ sont la densité d'états des spins au niveau de fermi (E_F). Le $\uparrow$ et $\downarrow$ indiquent le spin majoritaire et minoritaire, respectivement. Les électrons au niveau de fermi E_F sont entièrement polarisés en spin ($P = 100\%$) lorsque $\rho^{\uparrow}(E_F)$ ou $\rho^{\downarrow}(E_F)$ est égal à zéro. Nos résultats sont présentés dans le Tableau III - 7.

III - 4. 2. b. Densité d'états

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes. On peut la considérer comme un moyen de déchiffrement. La détermination des spectres de densité d'états totale et partielle nous permet de :

- ✓ Mieux comprendre la structure de bande.
- ✓ Connaître la nature et les états responsables des liaisons.
- ✓ Connaître le type d'hybridation.
- ✓ Déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles dans la phase magnétique stable de chaque phase de LaMnO_3 en utilisant le paramètre de maille optimisé lors des calculs des propriétés structurales et à l'aide des approximations GGA+U et TB_mBJ. Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) du LaMnO_3 , en fonction de l'énergie en eV, sont représentées dans les figures (III – 11, III – 12 et III - 13). Le niveau de Fermi E_F est pris à une énergie de 0 eV.

On observe des similitudes dans la forme des densités totales pour les trois phases de LaMnO_3 investis avec des différences légères dans les positions des états ainsi que dans leurs

intensités. C'est pour cela on s'intéresse à l'interprétation de DOS de la O- LaMnO_3 avec des légères différences dans l'intervalle des régions et le gap énergétique.

D'après ces résultats, on peut conclure que :

✚ La bande de valence de chaque composée est principalement dominé par les états de l'orbitales $2p$ de l'oxygène et de triple et double dégénérescence de l'orbital d de l'atome de manganèse (Mn) avec petite contribution des états d et f de l'atome Lanthane (La).

✚ La bande de conduction est principalement formée par les états d et f de l'atome Lanthane (La) et les états de l'orbital d de l'atome de (Mn)

✚ De plus, on voit clairement que les états de Mn ($3d$) sont responsables du passage de l'électron de la band de valence vers la band de conduction (transition électronique) les états $3d$ dégénérés de (Mn) sont séparés en deux parties : les états t_{2g} triplement dégénérés (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) de faibles amplitudes et les états e_g doublement dégénérés de symétrie élevée, par exemple (dz^2 , dx^2 et dy^2).

✚ Le comportement demi-métallique ferromagnétique des composés est expliqué par l'interaction d'échange $p-d$ négative entre les états $3d$ de Mn et $2p$ de O. On peut donc conclure que les composés R- LaMnO_3 et C- LaMnO_3 peuvent être utilisés dans des dispositifs spintroniques.

✚ A partir aussi de la DOS, on peut conclure que les liaisons dans les trois phases de LaMnO_3 se caractérisent par une mixture covalente-ionique, avec la prédominance de la liaison covalente.

✚ Donc, on peut déduire qu'en utilisant l'approximation TB-mBJ, nous observons un déplacement de l'un des pics à la bande de valence

Tableau III - 9. Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour LaMnO_3 .

		Intervalle et contribution des états (GGA+U)		Intervalle et contribution des états (TB-mBJ)	
O-LaMnO_3	BV1	[-8 ; -2.72]	Mn-eg-t2g et p_O	[-6.15 ; -1.62]	Mn-eg-t2g et p_O
	BV2	[-2.72 ; 0]	Principalement Mn-eg-t2g	[-1.62 ; 0]	Principalement Mn-eg-t2g
	BC1	[0.24 ; 6.08]	Mn-eg-t2g et f_La	[1.2 ; 3.76]	Mn-eg-t2g et f_La
	BC2	[1.35 ; 7.49]	Hybridation d_La et p_O	[3.76 ; 7.57]	d_La et p_O
C-LaMnO_3	BV1	[-6.7 ; -0.97]	Mn-eg-t2g et p_O	[-6.04 ; -1.95]	Mn-eg-t2g et p_O
	BV2	[-0.97 ; 0.63]	Principalement Mn-eg-t2g	[-1.95 ; 0.52]	Principalement Mn-eg-t2g
	BC1	[0.63 ; 2.32]	Mn-eg-t2g et f_La	[0.52 ; 1.37]	Mn-eg-t2g et f_La
	BC2	[2.32 ; 5.13]	Hybridation d_La et p_O	[1.37 ; 4.91]	Hybridation d_La et p_O
R-LaMnO_3	BV1	[-5.93 ; -1.21]	Mn-eg-t2g et p_O	[-7.82 ; -2.4]	Mn-eg-t2g et p_O
	BV2	[-1.21 ; 0.78]	Principalement Mn-eg-t2g	[-2.4 ; 0.83]	Principalement Mn-eg-t2g
	BC1	[0.78 ; 2.90]	Mn-eg-t2g et f_La	[0.83 ; 2.98]	Mn-eg-t2g et f_La
	BC2	[2.90 ; 5.74]	Hybridation d_La et p_O	[2.98 ; 7.56]	Hybridation d_La et p_O

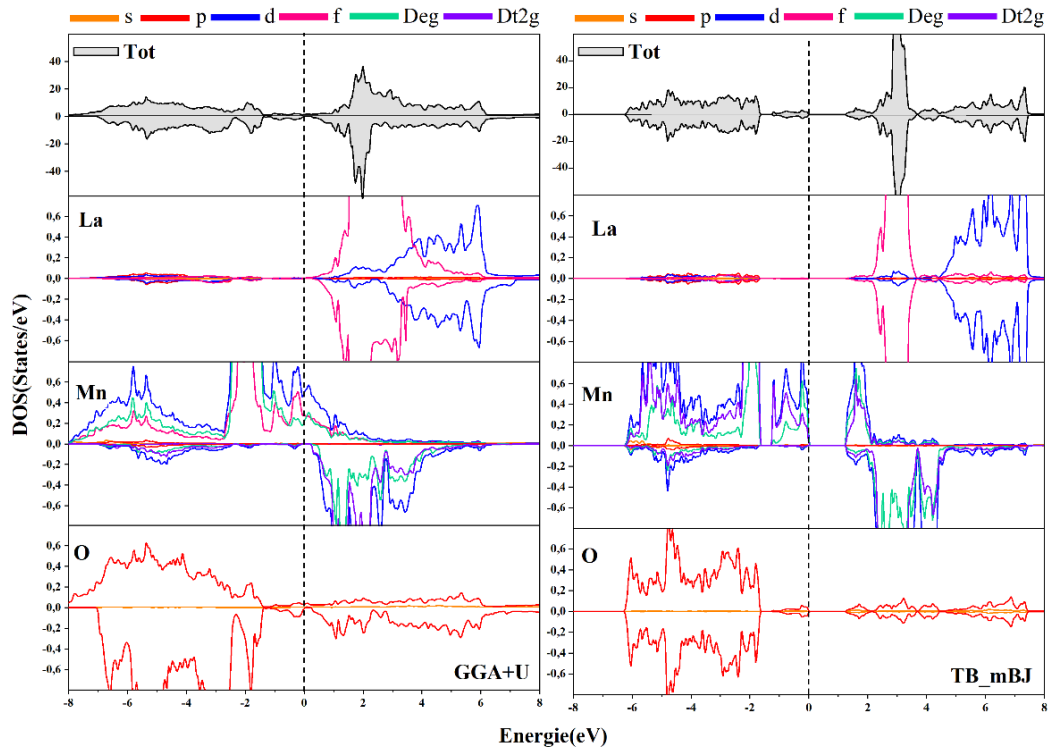


Figure III - 11. DOS total et Partielle du composé O- LaMnO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ.

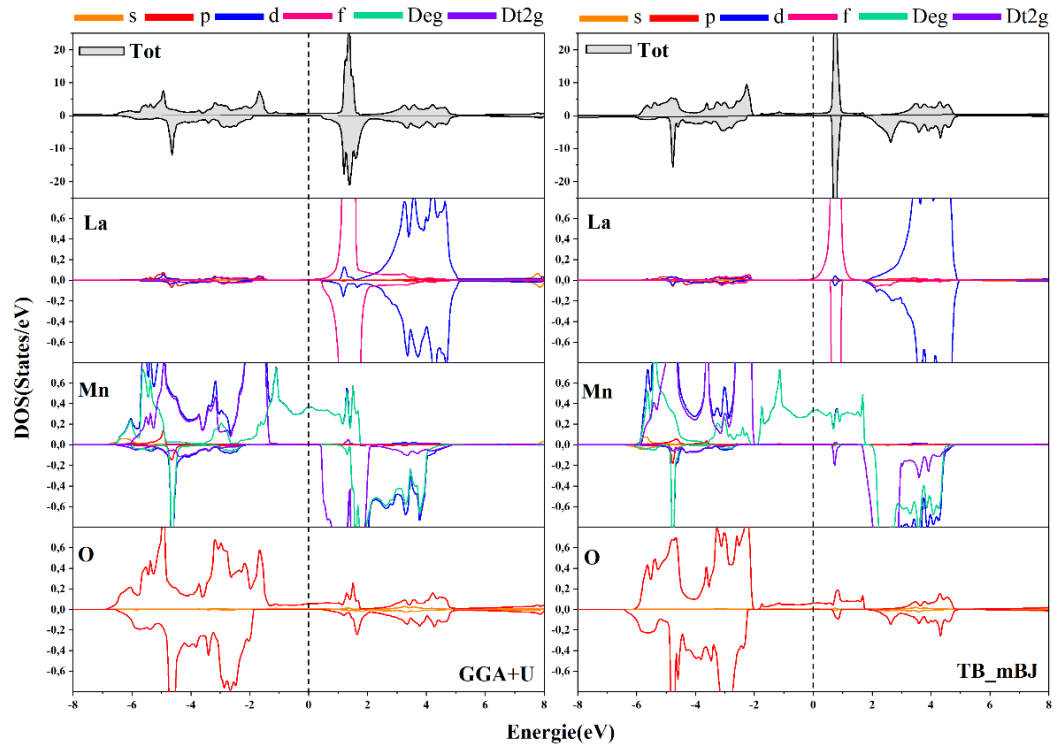


Figure III - 12. DOS total et Partielle du composé C- LaMnO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ.

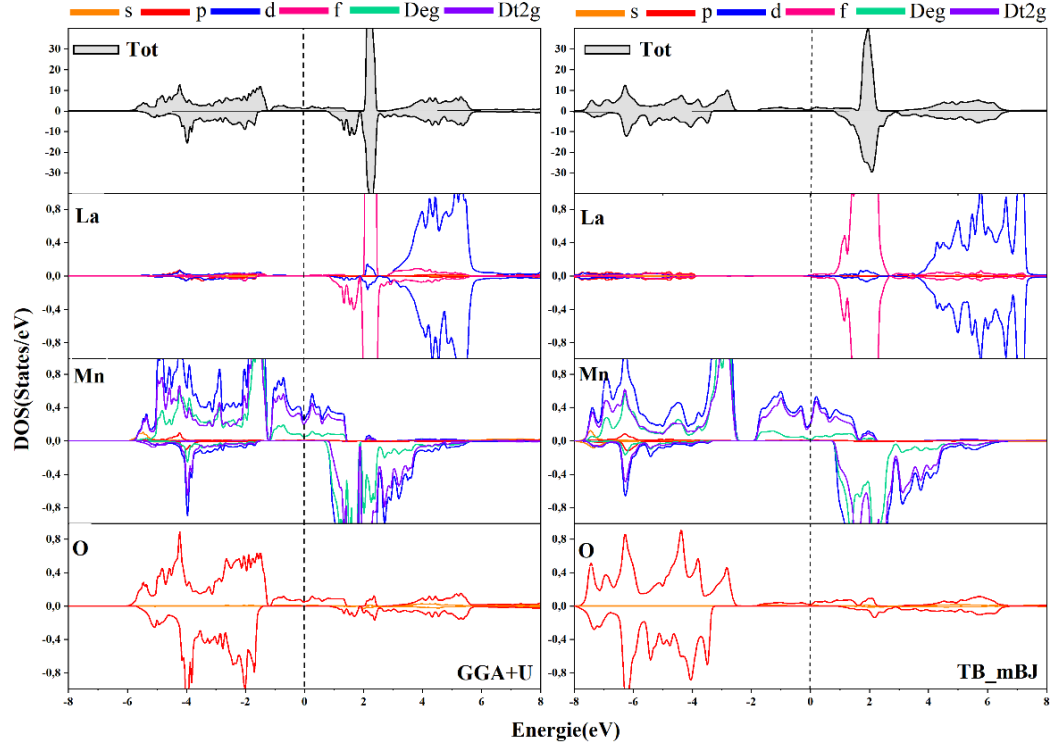


Figure III - 13. DOS total et Partielle du composé R- LaMnO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ.

III - 4. 2. c. Densité de charge

La densité de charge est un autre moyen qui peut nous servir à analyser la nature des liaisons dans les matériaux. Alors ça nous montre si elles sont à caractère ionique, covalent ou bien mixte.

Nous avons calculé la densité des charges totale sous forme de contour iso-énergétique situé dans le plan (110) en utilisant les approximations GGA+U et mBJ. A cause de similitudes entre les résultats obtenus pour les spins up et les spins down, nous avons représenté les résultats pour les spins up

On constate clairement que la plupart de la distribution de densité électronique est situé dans la direction de Mn-O cela est dû à la nature covalente de la liaison Mn-O par contre, on constate une interaction non directionnelle entre La et O ce qui montre que la liaison La-O a une nature typiquement ionique et pour cela le résultat est en accord avec le DOS.

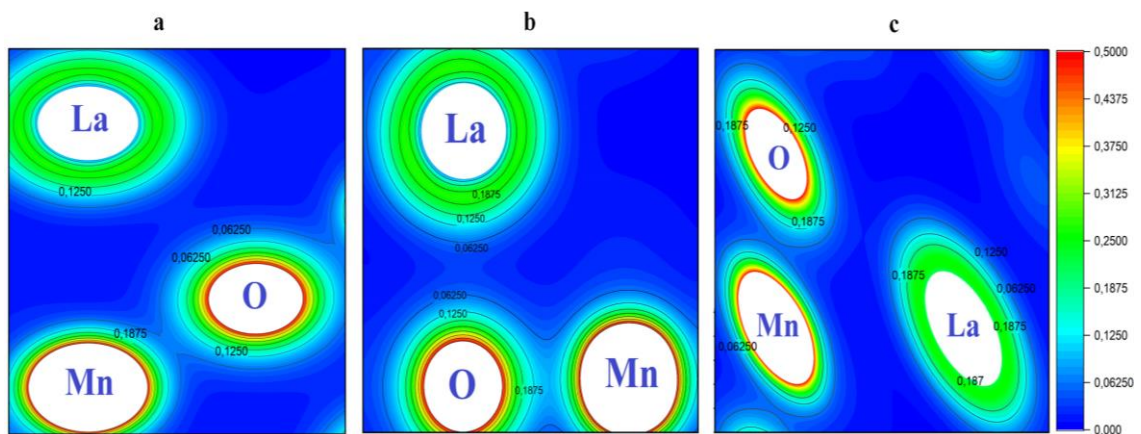


Figure III - 14 La densité électronique du composé LaMnO_3 obtenu par l'approche GGA+U
a) O- LaMnO_3 **b)** C- LaMnO_3 **c)** R- LaMnO_3

III - 4. 3. Propriétés magnétiques de LaMnO_3

Les moments magnétiques totaux, locaux et interstitiels calculés (en Bohr magnéton μ_B), pour LaMnO_3 dans les trois phases sont énumérés dans le tableau III - 10, en utilisant l'approximation GGA+U.

À partir du tableau ci-dessus, on remarque que :

- ❖ Le moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome de Manganèse tandis que les contributions des atomes de La et O sont très faibles.

- ❖ Les valeurs négatives du moment magnétique des atomes O dans le LaMnO_3 réduisent le moment magnétique total et confirment qu'ils sont alignés antiparallèlement aux atomes de La.
- ❖ Les deux phases de LaMnO_3 cubique et rhomboédrique se stabilisent dans la phase ferromagnétique. La valeur entière des moments magnétiques totaux par unité de cellule est de $3\mu\text{B}$ pour les deux composés, ce qui affirme le caractère demi-métallique des matériaux et leur pouvoir d'exploitation dans le domaine de la spintronique.
- ❖ Les résultats sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques. Pour LMO rhomboédrique, selon nos propres informations, il n'y a aucune étude théorique ou empirique indiquant le moment magnétique ou la phase magnétique de ce composé. On remarque également que les résultats obtenus par GGA+U donnent des valeurs plus élevées que toutes les approches utilisées dans les références [38] [41], cela dit qu'en introduisant le potentiel de Hubbard on a pu corriger les résultats obtenus par LSDA et GGA.
- ❖ Il existe deux interactions d'échange possibles entre Mn-Mn via O pour LaMnO_3 l'une est nommée double échange et l'autre est appelée super échange. Généralement, le double échange est ferromagnétique et le super échange est antiferromagnétique. Sachant que nos composés sont plus stables en phase ferromagnétique, on peut dire que l'interaction à double échange est responsable du ferromagnétisme observé dans les C- LaMnO_3 et R- LaMnO_3 .

Tableau III - 10. Les valeurs des moments magnétiques total et local pour les états FM et AAFM de LaMnO_3

			M_{La}	M_{Mn}	M_{O}	M_{tot}	M_{int}
O-LaMnO_3	A-AFM	GGA+U	0	3.23	-0.067	0	0
		GGA+U[38]		3.46			
		GGA [38]		3.33			
		Exp [16] [14]		3.7 ± 0.1 3.42			
C-LaMnO_3	FM	GGA+U	0.021	4.701	-0.301	4.001	0.18
		LDA [41]		2.247			
R-LaMnO_3	FM	GGA+U	0.017	4.786	-0.311	8.001	0.25

III - 4. 4. Propriétés élastiques de LaMnO_3

III - 4. 4. a. Les constants élastiques de LaMnO_3

L'étude des propriétés élastiques présente plusieurs intérêts car elles se rapportent aux diverses propriétés fondamentales de l'état solide telles que : Elles nous fournissent des informations sur la rigidité, l'anisotropie des matériaux, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion.

Les calculs sont réalisés avec les données atomiques présentées dans le chapitre précédent et avec les mêmes paramètres expérimentaux. Cependant, on ne va étudier dans ce cas de l'approximation LDA+U E_{cut} qui est fixée à la valeur de 40 eV.

Les structures sont optimisées en variant la position des atomes à l'intérieur de la maille et les paramètres de la maille de manière à minimiser l'énergie totale. Ce minimum est traduit par une structure dans laquelle les composantes du tenseur de contraintes de la maille et les forces agissant sur les atomes sont nulles. Il est alors possible de réaliser un processus de minimisation automatisé basé sur les contraintes et les forces en même temps. Parmi les algorithmes de minimisation implémentés dans ABINIT, nous avons utilisé celui de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [42].

Nos résultats reportés dans le tableau III - 9, on remarque que les valeurs des paramètres cristallographiques a, b et c sont évalués avec des écarts acceptables pour les trois phases de LaMnO_3 . Ces résultats sont en accord avec la tendance générale de l'approximation de la LDA (PW-PP) où les paramètres structuraux sont sous-estime. Tandis que la GGA (FP-LAPW) a tendance à surestimer ces deux paramètres.

Tableau III -11. Paramètres de maille de LaMnO_3 (orthorhombique, cubique et rhomboédrique), obtenus par l'approximation LDA+U.

	O-LaMnO ₃		C-LaMnO ₃		R-LaMnO ₃	
	Exp [14]	LDA+U	Exp [18]	LDA+U	Exp [20]	LDA+U
a (Å)	5.72	5.291	3.88	3.704	5.44	5.291
Δa/a (%)	-7.7		- 4.5		- 2.73	
b (Å)	5.53	5.536	/		/	
Δb/b (%)	- 0.11		/			
c (Å)	7.67	7.672	/		/	
Δc/c (%)	- 0.02		/			

Dans un premier temps, il faut déterminer les constants élastiques indépendants en utilisant la DFPT implémentée dans ABINIT, pour les trois systèmes ces constants sont répartis dans les tenseurs suivants [43]:

$$C_{ortho} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ \bullet & C_{22} & C_{23} & & & \\ \bullet & \bullet & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{55} & \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \quad \text{III - 5}$$

- Orthorhombique (Contient 9 constantes indépendantes)

$$C_{cubic} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ \bullet & C_{11} & C_{12} & & & \\ \bullet & \bullet & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix} \quad \text{III - 6}$$

- Cubique (Contient 3 constantes indépendantes).

$$C_{rhombo} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} \\ \bullet & C_{11} & C_{13}-C_{14}-C_{15} & & \\ \bullet & \bullet & C_{33} & & \\ \bullet & \bullet & & C_{44} & -C_{15} \\ \bullet & \bullet & & & C_{44} & C_{14} \\ \bullet & \bullet & & \bullet & \bullet & C_{66} \end{pmatrix} \quad \text{III - 7}$$

- Rhomboédrique (Contient 7 constantes indépendantes)

Les conditions de stabilités mécaniques suivantes de notre composé sont :

❖ Pour le phase orthorhombique [44]:

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, \quad \text{III - 8}$$

$$C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0, C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0, \quad \text{III - 9}$$

$$C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0. \quad \text{III - 10}$$

❖ Pour la phase cubique [45]:

$$\begin{cases} C_{11} - |C_{12}| > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{44} > 0 \end{cases} \begin{cases} C_{11} - |C_{12}| > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{44} > 0 \end{cases} \quad \text{III - 11}$$

❖ Pour la phase rhomboédrique [46]:

$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}|; C_{44} > 0 \\ C_{13}^2 < \frac{1}{2} C_{33} (C_{11} + C_{12}) \\ C_{14}^2 + C_{15}^2 < \frac{1}{2} C_{44} (C_{11} - C_{12}) = C_{44} C_{66} \end{cases} \quad \text{III - 12}$$

On remarque dans le tableau III – 12, que les conditions de stabilité mécanique sont vérifiées pour les trois systèmes. Qui conduit à calculer les différentes propriétés mécaniques.

Pour la phase orthorhombique, on remarque que les constantes de compression C_{11} et C_{33} sont plus importantes que ceux du cisaillement C_{44} et C_{66} . Le C_{33} est plus important que le C_{11} , ce qui implique une résistance à la compressibilité le long de l'axe c plus importante que celle le long de l'axe a (b).

Pour la phase cubique on peut remarquer que la constante élastique unidirectionnelle C_{11} , qui est liée à la compression unidirectionnelle selon les directions cristallographiques principales, est un peu plus de trois fois supérieure à C_{44} ce qui indique que ces composés présentent une résistance plus faible à la déformation par cisaillement pur par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle.

Pour LaMnO_3 rhomboédrique Le C_{11} est plus important que le C_{33} , ce qui indique que la compressibilité le long des axes a et b est plus dur que la compressibilité le long l'axe c donc on conclut que les liaisons selon les axes a et b sont très forte, A notre connaissance, aucune valeur expérimentale ou théorique pour les constantes élastiques de LaMnO_3 rhomboédrique n'a été publiée.

Tableau III - 12. Les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) pour le composé LaMnO_3

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{14}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
O-LaMnO_3	167.58	91.2	108.81	286.95	131.12	265.04		90.72	61.2	88.26
C-LaMnO_3	333.81	121.93						102.07		
Cal. [41]	234.52	214.10						16.8		
R -LaMnO_3	312.05	94.18	116.44			308.94	12.87	96.81		108.93

Les constantes élastiques ainsi obtenues, nous a servi à calculer les différentes propriétés mécaniques tel que le module de compression (bulk modulus) B, le module de cisaillement (shear modulus) G, le module de Young E et le coefficient de poisson ν , ainsi que le rapport B/G on va utiliser les deux approximations de Voigt et Reuss puis on prend la moyenne entre ces deux approximations (approximation de Hill).

Les équations qui permettent le calcul de ces propriétés sont les suivantes [47]:

- Pour le cas de la structure orthorhombique

$$B_R = \frac{1}{(S_{11}+S_{22}+S_{33})+2(S_{12}+S_{13}+S_{23})} \quad \text{III - 13}$$

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad \text{III - 14}$$

$$G_R = \frac{15}{4(S_{11}+S_{22}+S_{33})-4(S_{12}+S_{13}+S_{23})+3(S_{44}+S_{55}+S_{66})} \quad \text{III - 15}$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad \text{III - 16}$$

- Pour une structure rhomboédrique

$$9B_V = 2(C_{11} + C_{12} + 2C_{13}) + C_{33} \quad \text{III - 17}$$

$$G_V = \frac{1}{30}[C_{11} + C_{12} + 2(C_{33} - 2C_{13}) + 12(C_{44} + C_{66})] \quad \text{III - 18}$$

$$B_R = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad \text{III - 19}$$

$$G_R = \frac{5}{2} \frac{[(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{3B_VC_{44}C_{66}+[(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2](C_{44}+C_{66})} \quad \text{III - 20}$$

$$BH = \frac{1}{2}(B_V + B_R), GH = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad \text{III - 21}$$

- Pour le cas de la structure cubique

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad \text{III - 22}$$

$$G = \frac{G_V+G_R}{2} \begin{cases} G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{[4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})]} \\ G_V = [C_{11} - C_{12} + 3C_{44}]/5 \end{cases} \quad \text{III - 23}$$

Le module de Young E et le coefficient de poisson σ sont calculés par :

$$E = \frac{9BG}{3B+G}; \quad \sigma = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad \text{III - 24}$$

Le tableau III - 13 récapitule les résultats obtenus pour le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson et le rapport B/G pour les trois phases de LaMnO_3 .

Tableau III - 13. Module compression B (GPa), modules de cisaillements G_V , G_R et G_H (GPa), module de young E (GPa), coefficient de poisson σ , et le rapport B/G

	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	σ	B/G
O-LaMnO_3	153.54	140.75	147.15	73.93	69.26	71.60	184.82	0.29	2.05
Cal. [37]	157.2	146.6	151.9	59.31	57.30	58.30	155.1	/	2.6
C-LaMnO_3	/	/	192.56	103.6	103.5	103.6	263.54	0.27	1.85
Cal. [37]	/	/	182.7	89.98	89.97	89.97	231.9	/	2.03
R-LaMnO_3	176.35	176.21	176.28	100.9	97.96	99.43	251.1	0.26	1.77

À partir ces résultats, on tire les constatations suivantes :

❖ Il peut être montré à partir de ce tableau que les résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques correspondants pour le O- LaMnO_3 et C- LaMnO_3 . et Il n'existe pas de données théoriques pour les propriétés mécaniques du composé LaMnO_3 dans la phase rhomboédrique. Ainsi, nous considérons cette étude comme une prédiction théorique.

❖ Les valeurs des modules de compressibilité B accroissent dans l'ordre suivant : C- LaMnO_3 > R- LaMnO_3 > O- LaMnO_3

❖ Les modules de cisaillement G Les modules de Young E accroissent dans l'ordre suivant : C- LaMnO_3 > R- LaMnO_3 > O- LaMnO_3 : Donc LaMnO_3 cubique est plus résistant à la traction (plus rigide) et au cisaillement que le LaMnO_3 rhomboédrique et orthorhombique.

❖ Pour classier les composés comme des matériaux fragiles où ductiles, on a calculé le rapport B/G , avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile/ fragile égale à 1.75 (fragile <1.75<ductile)[48, 49] Donc on remarque que les valeur de B/G sont supérieur à 1.75 pour les trois phases de LaMnO_3 alors le composé LaMnO_3 est ductile dans les trois phases.

❖ Il est généralement noté que les matériaux covalents ont des valeurs du coefficient de poisson σ plus petite que 0.1 et pour les matériaux ioniques σ est de l'ordre de 0.25, tandis que

pour les matériaux métalliques σ typiquement proches de 0,33[50]. Dans notre cas pour le composé LaMnO_3 dans ses trois phases le coefficient de poisson est égal 0.26, suggère un caractère ionique.

❖ Les valeurs de σ et de B/G sont plus élevées dans les structures de faible symétrie pour une même structure atomique.

III - 4. 4. b. L'anisotropie élastique

L'anisotropie élastique présente la dépendance des propriétés mécaniques d'un matériau avec les différentes directions cristallographiques des matériaux.

Pour étudier l'anisotropie des pérovskites, nous avons calculé les trois facteurs d'anisotropie (A_i ; $i=1$ à 3) pour les plans de cisaillement (100), (010) et (001).

 Le facteur d'anisotropie d'une symétrie orthorhombique du plan de cisaillement (100) entre les directions [011] et [010] est donné par[51] :

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad \text{III - 25}$$

Pour le plan de cisaillement (010) entre les directions [101] et [001] :

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad \text{III - 26}$$

Pour le plan de cisaillement (001) entre les directions [110] et [010] :

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad \text{III - 27}$$

En symétrie cubique, le facteur d'anisotropie A s'écrit comme suit [52]:

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad \text{III - 28}$$

❖ La structure rhomboédrique présente les facteurs d'anisotropie A_1 et A_2 pour les plans (100) et (001), qui sont respectivement donnés comme suit [51]:

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})} \quad \text{III - 29}$$

$$A_2 = \frac{2C_{66}}{(C_{11} - C_{12})} \quad \text{III - 30}$$

Les valeurs obtenues pour les pérovskites O- LaMnO_3 C- LaMnO_3 et R- LaMnO_3 sont représentées sur le Tableau III - 14. Nous voyons que les valeurs de A_i sont toutes différentes de 1 ($A_i \neq 1, i=1$ à 3), ce qui indique que les composés sont des matériaux anisotropes élastiquement.

De plus, nous avons calculé l'indice anisotropie universel (A^U) et le pourcentage d'anisotropie en compressibilité (A_B) et en cisaillement (A_G) qui peuvent aussi mesurer l'anisotropie élastique d'un cristal. Ces grandeurs doivent s'annuler pour un matériau isotrope.

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad \text{III - 26}$$

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad \text{III - 31}$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad \text{III - 32}$$

Pour un cristal isotrope, tous ces indices (A_U , A_B et A_G) sont égaux à zéro, tandis que toute valeur non nulle correspond à l'anisotropie du cristal. Les indices d'anisotropie calculés sont présentés dans le tableau III-14 sont grand de zéro ce qui indique que les composés O- LaMnO_3 et R- LaMnO_3 sont des matériaux élastiquement anisotropes.

Dans la structure rhomboédrique On remarque que $A_G > A_B$ cela indique que le module de cisaillement montre une forte dépendance à la direction que le module de compressibilité et que par conséquent R- LaMnO_3 est un degré élevé en anisotropie de cisaillement mais seulement une anisotropie faible en compressibilité.

Tableau III - 14. Anisotropie élastique A_1 , A_2 , A_3 , A^U , A_B and A_G de LaMnO_3

	A_1	A_2	A_3	A^U	A_B	A_G
O-LaMnO_3	1.68	0.84	1.29	0.428	0.0434	0.0326
C-LaMnO_3	0.96					0.0001
R-LaMnO_3	0.99	0.99		0.1511	0.0003	0.014

Une autre manière utile et conviviale de quantifier l'anisotropie du comportement élastique d'un matériau est La construction de surface tridimensionnelle (3D)

L'expression de la surface dans la représentation 3D du module de compressibilité et du module de Young, pour les systèmes cubiques est donnée par

❖ Structure rhomboédrique :

$$\frac{1}{E} = (l - l_3^2)^2 s_{11} + l_3^4 s_{33} + l_3^2 (l - l_3^2) (2s_{13} + s_{44}) + 2l_2 l_3 (3l_1^2 - l_2^2) s_{14} + [2l_1 l_3 (3l_2^2 - l_1^2) s_{25}]$$

III - 33

$$\beta = 1/B = (s_{11} + s_{12} + s_{13}) - (s_{11} + s_{12} - s_{13} - s_{33}) l_3^2$$

III - 34

❖ Structure cubique :

$$\frac{1}{E} = s_{11} - 2 \left(s_{11} - \frac{1}{2} s_{44} \right) 1 (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2)$$

III - 35

❖ Structure orthorhombique :

$$\frac{1}{E} = l_1^4 s_{11} + 2l_1^2 l_2^2 s_{12} + 2l_1^2 l_3^2 s_{13} + l_2^4 s_{22} + 2l_2^2 l_3^2 s_{23} + l_3^4 s_{33} + l_2^2 l_3^2 s_{44} + l_1^2 l_3^2 s_{55} + l_1^2 l_2^2 s_{66}$$

III - 36

$$\beta = (s_{11} + s_{12} + s_{13}) l_1^2 + (s_{12} + s_{22} + s_{23}) l_2^2 + (s_{13} + s_{23} + s_{33}) l_3^2$$

III - 37

Où S_{ij} est la constante de souplesse ou de la flexibilité élastique habituelle ($S_{ij} = C^{-1}$), l_1 , l_2 et l_3 sont des cosinus de directionnels, par rapport aux axes -x, -y et -z, respectivement.

Dans une représentation 3D, un matériau isotrope est présenté par une forme sphérique, et l'écart par rapport la sphère indique le degré d'anisotropie. Les résultats de calcul de module d'Young et le module de compression à partir des équations (III-33, 34, 35, 36, 37 et 38) sont présentés dans les figures (III.15, 16, 17, 18)

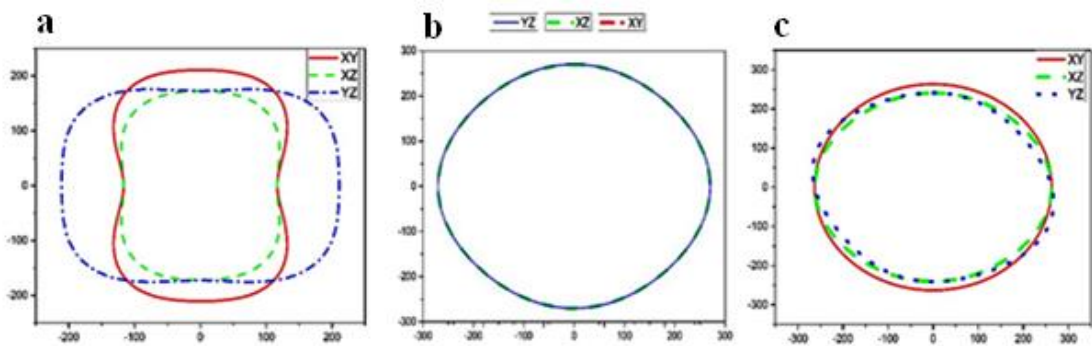


Figure III - 15. 2D-: Module de Young E de LaMnO_3 (a: orthorhombique, b: cubique, c: rhomboédrique).

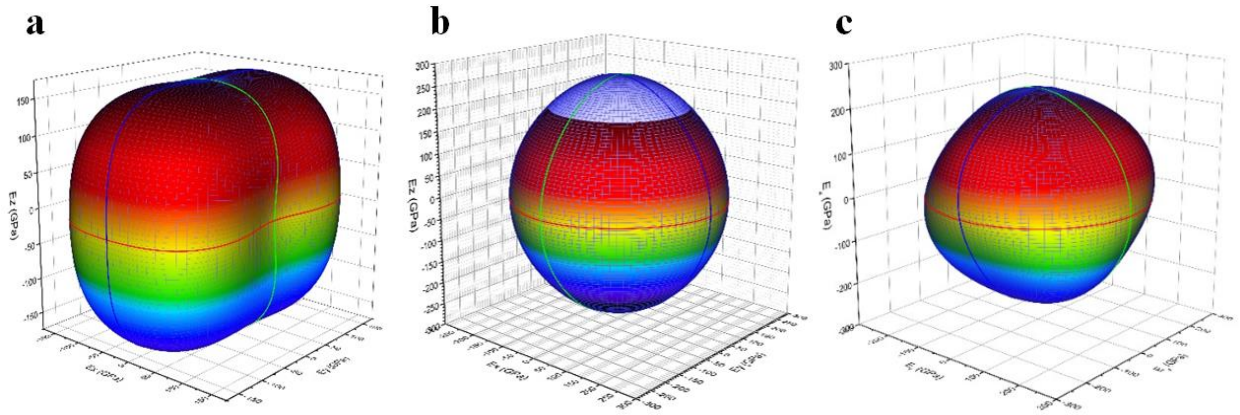


Figure III - 16 3D- Module de Young E de LaMnO_3 **a)**: orthorhombique, **b)**: cubique, **c)**: rhomboédrique).

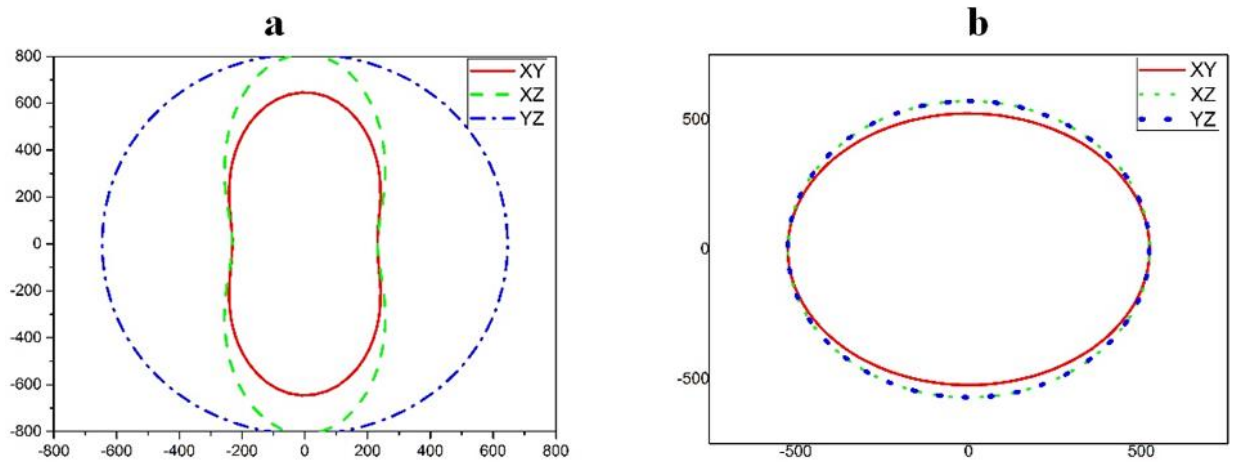


Figure III - 17 2D- Module de compressibilité B de LaMnO_3 **a)**: orthorhombique, **b)**: rhomboédrique).

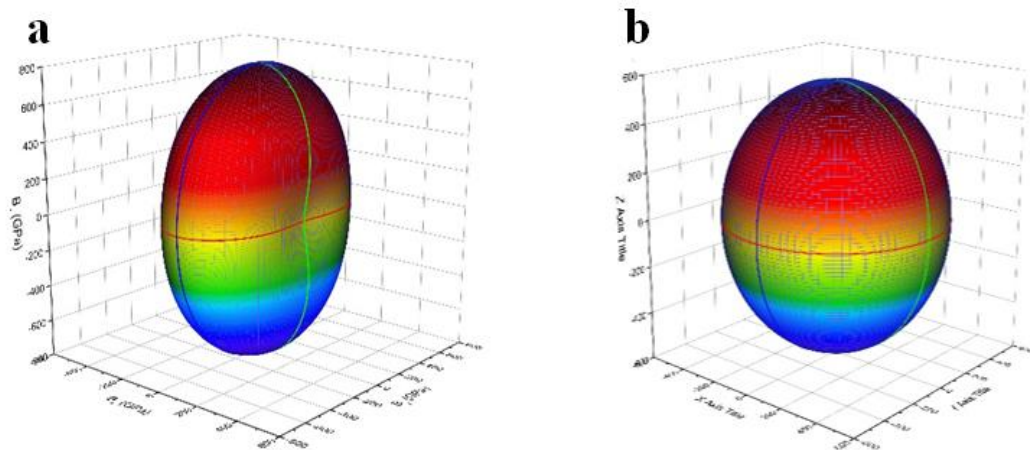


Figure III - 18. 3D- Module de compressibilité B de LaMnO_3 **a)**: orthorhombique, **b)**: rhomboédrique).

Le module de compressibilité dans les systèmes à une symétrie cubique est isotrope. La forme géométrique en 3D du module de Young pour C- LaMnO_3 est déviée de la sphéricité ce qui

confère à cette phase est clairement anisotrope Sa déviation de la sphéricité (anisotropie) est moins importante que celle de O-LaMnO_3 et R-LaMnO_3 .

III - 4. 4. c. Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye

La température de Debye θ_D est un paramètre d'une importance fondamentale, il est étroitement lié à plusieurs propriétés physiques, tel que la chaleur calorifique et la température de fusion. À de basses températures, puisque les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques, la température de Debye θ_D , de composé LaMnO_3 peut être obtenue à partir de la vitesse des ondes élastiques transversales et longitudinales ou la vitesse moyenne des ondes élastiques, en utilisant la relation suivante [53]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad \text{III - 38}$$

Où h est le constante de Planck, k le constante de Boltzmann, ρ est la densité volumique, n est le nombre d'atomes de la molécule N_A le nombre d' Avogadro M la masse molaire

Pour des agrégats polycristallins, la vitesse moyenne des ondes élastiques est souvent utilisée. Elle est donnée par [54]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad \text{III - 39}$$

Où et sont respectivement les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales, et transversales. Les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales et transversales peuvent être obtenues en utilisant le module de rigidité, le module de cisaillement et la masse volumique du matériau. elles sont obtenues par les relations suivantes [55]:

$$v_t = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{III - 40}$$

$$v_l = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{III - 41}$$

Les valeurs de la température de Debye θ_D et vitesses d'ondes pour les trois phases de LaMnO_3 sont illustrées dans le tableau IV. à notre connaissance il n'existe pas de données expérimentales ni théoriques en littérature pour pouvoir les comparer avec nos résultats. Donc, nos résultats peuvent être considérés comme une prédiction des températures de Debye pour ces composés.

D'après les valeurs regroupées dans le tableau III -15, on constate que les trois phases présentent des températures de Debye élevées, ce qui indique qu'ils peuvent présenter des conductivités thermiques importantes. La valeur de θ_D décroît comme suit $\text{C-LaMnO}_3 > \text{R-LaMnO}_3 > \text{O-LaMnO}_3$, on peut prédire que le cubique conduit mieux la chaleur que rhomboédrique et orthorhombique.

Tableau III - 15. La densité ρ (g/cm^3), La vitesse du son longitudinale v_l (m/s) transversale v_t (m/s) et moyenne v_m (m/s) et température de Debye θ_D en (K) du matériau LaMnO_3

	ρ	v_m	v_t	v_m	θ_D
O-LaMnO₃	6.60022	6062,90984	3293,64893	3674,61356	475,65933
C-LaMnO₃	6.87515	6935,68149	3882,22503	4321,25164	567,02452
R-LaMnO₃	6,9259	6677,98651	3789,11758	4212,91002	554,16507

III - 5 Conclusion

L'étude des propriétés structurales, électronique, magnétique et mécaniques des phases orthorhombique, cubique et rhomboédrique du composé LaMnO_3 nous a permis d'extraire les conclusions suivantes :

- ❖ Les valeurs obtenues pour les paramètres de réseau sont en bon accord avec l'expérience.
- ❖ Les résultats obtenus ont montré que les composés C-LaMnO_3 et R-LaMnO_3 sont stables dans la phase ferromagnétique (FM) tandis que le O-LaMnO_3 est stable dans la phase antiferromagnétique type A (AAFM)
- ❖ Les propriétés magnétiques montrent que le moment magnétique total de chaque matériau considéré est entier, et il prend son origine du moment magnétique de l'atome de transition Mn.
- ❖ Les propriétés électroniques de ces pérovskites montrent la présence des comportements suivants : C-LaMnO_3 et R-LaMnO_3 possèdent un caractère demi-métallique (HM) à l'état d'équilibre, la polarisation de spin étant à 100% au niveau de fermi et le O-LaMnO_3 présente un caractère semi-conducteur.
- ❖ Les trois phases cristallines se caractérisent par des liaisons Mn-O covalentes et des liaisons La-O ioniques.
- ❖ Les matériaux O-LaMnO_3 , C-LaMnO_3 et R-LaMnO_3 sont mécaniquement stables, élastiquement anisotropes et ductiles.

Références

- [1] C. Zener, "Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure," *Physical Review*, 82(3), p. 403, 1951.
- [2] P.-G. De Gennes, "Effects of double exchange in magnetic crystals," *Physical Review*, 118(1), p. 141, 1960.
- [3] E. Wollan and W. Koehler, "Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type Compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$," *Physical Review*, 100(2), p. 545, 1955.
- [4] J.-S. Zhou and J. Goodenough, "Paramagnetic phase in single-crystal LaMnO_3 ," *Physical Review B*, 60(22), p. R15002, 1999.
- [5] A. Trokiner *et al.*, "Melting of the orbital order in LaMnO_3 probed by NMR," vol. 87, no. 12, p. 125142, 2013.
- [6] P. Norby, I. K. Andersen, E. K. Andersen, and N. Andersen, "The crystal structure of lanthanum manganate (III), LaMnO_3 , at room temperature and at 1273 K under N_2 ," *Journal of solid state chemistry*, 119(1), pp. 191-196, 1995.
- [7] K. Terakura, "Magnetism, orbital ordering and lattice distortion in perovskite transition-metal oxides," *Progress in materials science*, 52(2-3), pp. 388-400, 2007.
- [8] M. Verelst, N. Rangavittal, C. Rao, and A. J. Rousset, "Metal-insulator transitions in anion-excess $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ controlled by the Mn^{4+} content," *Journal of Solid State Chemistry*, 104(1), pp. 74-80, 1993.
- [9] H. Taguchi, S.-i. Matsu-ura, M. Nagao, T. Choso, and K. Tabata, "Synthesis of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ by Firing Gels Using Citric Acid," *Journal of Solid State Chemistry*, 129(1), pp. 60-65, 1997.
- [10] I. Smirnova, A. Bazhenov, T. Fursova, A. Dubovitskii, L. Uspenskaya, and M. Maksimuk, "IR-active optical phonons in Pnma, Pnma and R3c phases of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$," *Physica B: Condensed Matter*, 403(21-22), pp. 3896-3902, 2008.
- [11] J. Alonso *et al.*, "Non-stoichiometry, structural defects and properties of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ with high δ values ($0.11 \leq \delta \leq 0.29$)," *Journal of Materials Chemistry*, 7(10), pp. 2139-2144, 1997.
- [12] H. Najjar, "Les oxydes type-pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{3+\delta}$ (M: Pr; Eu ou M': Al, ($0 \leq x, y \leq 1$)): synthèse par combustion et études des propriétés physico-chimiques et catalytiques," Lille 1, 2012.
- [13] R. Mahendiran, A. Raychaudhuri, A. Chainani, D. Sarma, and S. Roy, "Large magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and its dependence on magnetization," *Applied physics letters*, 66(2), pp. 233-235, 1995.
- [14] B. C. Hauback, H. Fjellvåg, and N. Sakai, "Effect of nonstoichiometry on properties of $\text{La}_{1-t}\text{MnO}_{3+\delta}$: III. Magnetic order studied by powder neutron diffraction," *Journal of Solid State Chemistry*, 124(1), pp. 43-51, 1996.

- [15] M. Gilleo, "Crystallographic studies of perovskite-like compounds. III. $\text{La}(\text{M}_x, \text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ with $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$ and Cr ," *Acta Crystallographica*, 10(3), pp. 161-166, 1957.
- [16] J. B. Elemans, B. Van Laar, K. Van Der Veen, and B. Loopstra, "The crystallographic and magnetic structures of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Mn}$ or Ti)," *Journal of solid state chemistry*, 3(2), pp. 238-242, 1971.
- [17] C. Iserentant, G. Robbrecht, and H. Lippens, "Struktur en thermische uitzetting van het gedeformeerd perowskiet lanthanmanganiet," *Bull. Belg. Phys. Soc.* V, 4, p. 219, 1967.
- [18] S. Naray-Szabo, "Die Strukturen von Verbindungen ABO_3 , Schwesterstrukturen.," *Die Naturwissenschaften*, vol. 31, no. 39-40, pp. 466-466, 1943.
- [19] X. Qiu, T. Proffen, J. Mitchell, and S. Billinge, "Orbital correlations in the pseudocubic O and rhombohedral R phases of LaMnO_3 ," *Physical review letters*, 94(17), p. 177203, 2005.
- [20] T.-S. Huang, C. Chen, and M. Tai, "Studies on Crystal Structure and Magnetic Scaling Behavior of Perovskite-Like $(\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{MnO}_3$ System with $x = 0-0.5$," *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 2001.
- [21] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *Journal of applied crystallography*, 44(6), pp. 1272-1276, 2011.
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, 136(3B), p. B864, 1964.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "Computer code WIEN2K," 2001.
- [24] Z. Wu and R. Cohen, "More accurate generalized gradient approximation for solids," *Physical Review B*, 73(23), p. 235116, 2006.
- [25] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. Andersen, "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I," *Physical Review B*, 44(3), p. 943, 1991.
- [26] S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, and A. Sutton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study," *Physical Review B*, 57(3), p. 1505, 1998.
- [27] L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, "Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+ U framework," *Physical Review B*, 73(19), p. 195107, 2006.
- [28] Y.-L. Lee, J. Kleis, J. Rossmeisl, D. Morgan, and M. Physics, "Structure, structural phase transitions, mechanical properties, defects-Ab initio energetics of LaBO_3 (001) ($\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$, and Ni) for solid oxide fuel cell cathodes," *Physical Review-Section B-Condensed Matter*, 71(17), p. 224101, 2009.
- [29] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters*, 102(22), p. 226401, 2009.
- [30] A. D. Becke and E. Johnson, "A simple effective potential for exchange," *The Journal of chemical physics*, 124(22), p. 221101, 2006.

- [31] X. Gonze *et al.*, "ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties," *Computer Physics Communications*, 180(12), pp. 2582-2615, 2009.
- [32] P. Giannozzi, S. De Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni, "Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors," *Physical Review B*, 43(9), p. 7231, 1991.
- [33] P. Ghosez, J.-P. Michenaud, and X. Gonze, "Dynamical atomic charges: The case of ABO_3 compounds," *Physical Review B*, 58(10), p. 6224, 1998.
- [34] F. Birch, "Finite elastic strain of cubic crystals," *Physical review*, 71(11), p. 809, 1947.
- [35] W. Setyawan and S. Curtarolo, "High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools," *Computational materials science*, 49(2), pp. 299-312, 2010.
- [36] W. Benstaali, "etude des proprietes optoelectroniques et magnetiques des composes Zn_x/Cd_x dopes par des metaux de transition," université de mostaganem-abdelhamid ibn badis.
- [37] O. Bachir Bouiadjra, G. Merad, J. M. Raulot, H. Si Abdelkader, and C. Esling, "Structural, Electronic and Mechanical Properties of Perovskite Oxides LaMO_3 (M= Mn, Ni) Compounds in the High and Low Symmetric Phases by First Principle Calculation," In *Materials Science Forum* (Vol. 941, pp. 2300-2305), 2018.
- [38] T. Hashimoto, S. Ishibashi, and K. Terakura, "Jahn-Teller distortion and magnetic structure in LaMnO_3 : A first-principles theoretical study with full structure optimizations," *Physical Review B*, 82(4), p. 045124, 2010.
- [39] S. Gong and B.-G. Liu, "Electronic energy gaps and optical properties of LaMnO_3 ," *Physics Letters A*, 375(12), pp. 1477-1480, 2011.
- [40] K. Tobe, T. Kimura, Y. Okimoto, and Y. Tokura, "Anisotropic optical spectra in a detwinned LaMnO_3 crystal," *Physical Review B*, 64(18), p. 184421, 2001.
- [41] M. D. El Hannani *et al.*, "First-principles investigations of structural, electronic and magnetic properties of cubic LaMnO_3 ," *Materials science in semiconductor processing*, 11(3), pp. 81-86, 2008.
- [42] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes with Source Code CD-ROM 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2007.
- [43] J. Nye, Paris, "Properties Physiques des Materiaux," 1961.
- [44] O. Beckstein, J. Klepeis, G. Hart, and O. Pankratov, "First-principles elastic constants and electronic structure of α -Pt 2 Si and PtSi," *Physical Review B*, 63(13), p. 134112, 2001.
- [45] M. Born and K. Huang, "Dynamical theory of crystal lattices," *London: Oxford University Press*, 1956.
- [46] F. Mouhat and F.-X. Coudert, "Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems," *Physical review B*, 90(22), p. 224104, 2014.

- [47] E. Coquet, J. Crettez, J. Pannetier, J. Bouillot, and J. Damien, "Effect of temperature on interatomic distances in pyroelectric $\alpha\text{-LiIO}_3$," *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 39(4), pp. 408-413, 1983.
- [48] S. Pugh, Edinburgh, D. Magazine, and J. Science, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *Journal of Science*, 45(367), pp. 823-843, 1954.
- [49] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, "Elastic properties of mono-and polycrystalline hexagonal AlB_2 -like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(41), p. 415218, 2008.
- [50] J. Haines, J. Leger, and G. Bocquillon, "Synthesis and design of superhard materials," *Annual Review of Materials Research*, 31(1), pp. 1-23, 2001.
- [51] P. Ravindran, L. Fast, P. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, and O. Eriksson, "Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi_2 ," *Journal of Applied Physics*, 84(9), pp. 4891-4904, 1998.
- [52] C. Zener, Chicago, "Elasticity and an Elasticity of Metals," 1948.
- [53] O. Anderson "A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(7), pp. 909-917, 1963.
- [54] G. Garbulsky and G. Ceder, "Contribution of the vibrational free energy to phase stability in substitutional alloys: Methods and trends," *Physical Review B*, 53(14), p. 8993, 1996.
- [55] V. Bannikov, I. Shein, and A. Ivanovskii, "Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN_3 ," *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 1(3), pp. 89-91, 2007.

CHAPITRE IV

Le chromite de lanthane LaCrO_3

IV - 1. Introduction

Le matériau pérovskite à base de lanthanides LaBO_3 , où les sites B sont occupés par des métaux de transition (Sc, Ti, Cr, Mn, Co, Fe, etc.), est une famille de matériaux largement étudiée par les chercheurs pour leur grande stabilité chimique et leur bonne résistance électrique. propriétés à haute température [1], utilisées essentiellement comme interconnexions pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) [2].

Parmi ces oxydes pérovskites, l'oxyde de chromite de lanthane LaCrO_3 attire une attention considérable grâce à son application technologique potentielle [3-5] fournissant une conductivité électrique élevée dans les atmosphères réductrices et oxydantes [6]. De plus, LaCrO_3 peut être utilisé comme électrode de four à haute température et il est également important dans le domaine de la catalyse et des piles à combustible à oxyde solide [7] .

A température ambiante, le composé LaCrO_3 cristallise en une structure orthorhombique. Cependant, une transition de phase de la structure orthorhombique à la structure rhomboédrique est réalisée à 255 °C [8]. À haute température au-dessus de 1643 °C, la structure cubique idéale existe [9] avant que le matériau ne fonde à 2227 °C [9]. Le point de fusion élevé permet d'utiliser ce matériau LaCrO_3 à haute température présentant des propriétés électriques, chimiques et thermiques distinctives appropriées. LaCrO_3 est l'un des matériaux pérovskites présentant une transition de phase antiferromagnétique de type G (G-AFM) proche de la température ambiante ~ 290 K [10]. Au-dessus de cette température, LaCrO_3 est paramagnétique [11].

IV - 2. Structure cristallographique

Le matériau LaCrO_3 se cristallise dans les conditions ambiantes dans la structure orthorhombique [12] avec le groupe d'espace $Pbnm$ (classé 62 dans le tableau international de la cristallographie). L'ion chrome est entouré de six ions oxygène formant des octaèdres CrO_6 partageant un coin. Les positions atomiques pour la distorsion sont détaillées dans le tableau IV - 1 et à haute température (1643 °C) la phase devient cubique [13], avec le groupe d'espace $Pm-3m$ (classé 221 dans le tableau international de la cristallographie).

Tableau IV.1. Positions atomiques de la structure orthorhombique et cubique du LaCrO_3

Atome	Orthorhombique				Cubique			
	site	x	y	z	Site	x	y	z
La	4c	0.9923	0.0156	0.25	1a	0	0	0
Cr	4b	0	0.5	0	1b	0.5	0.5	0.5
O1	4c	0.0675	0.4837	0.2500	3C	0.5	0.5	0
O2	8d	0.7264	0.2746	0.0334				

IV - 3. Détails de calcul

Les calculs pour ce matériau ont été menés de la même méthode présentée dans le chapitre III, pour les différentes propriétés structural, électronique, magnétique et optique du matériau LaCrO_3 dans les deux phases orthorhombique cubique on a utilisé le code Wien2K [14] basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation. Nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée WC-GGA + U (pour les états fortement corrélés « Cr : 3d », nous avons utilisé les valeurs de $U = 3.5 \text{ eV}$) [15, 16] comparés au potentiel d'échange modifié de Becke – Johnson (TB-mBJ) Nous avons également utilisé le code ABINIT (pseudo-potentiel) [17] pour le calcul des propriétés mécanique.

La valeur de $\text{RMT} * K_{\text{max}}$ a été prise égale à 7,0 et le nombre de k-points dans la première zone de Brillouin (BZ) est réalisé pour 160 k-points de $8 \times 8 \times 6$ mailles pour la phase orthorhombique et 64 k-points de $8 \times 8 \times 8$ mailles pour la phase cubique. Les calculs auto cohérents sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale du cristal converge vers 10^{-4} Ry . La configuration électronique des éléments de composé LaCrO_3 et les rayons de muffin-tin illustrés dans le tableau IV - 2.

Tableau IV - 2. Les valeurs des RMT Le nombre de k-points et La configuration électroniques pour chaque élément utilisé pendant nos calculs.

	Atome	LaCrO_3 Orthorhombique	LaCrO_3 Cubique	Configuration électronique
RMT (a.u)	La	2.5	2.2	[Xe] $5d^1 6s^2$
	Cr	1.9	1.8	[Ar] $3d^5 4s^1$
	O	1.6	1.4	[He] $2s^2 2p^4$

IV - 4. Résultats et discussion

IV - 4. 1. Propriétés structurales

Une optimisation générale a été menée comme pour le matériau LaMnO_3 (chapitre III). L'étude des états magnétiques de LaCrO_3 cubique nous oblige à augmenter le nombre d'atomes pour concevoir des structures massives afin de nous permettre d'étudier la stabilité magnétique, Pour cette raison nous avons pris une super cellule (2 2 2) : c'est ce qui permet de voir plusieurs configurations. Pour cela on a fait une optimisation de l'énergie en fonction du volume dans quatre configurations d'ordres magnétiques : les trois antiferromagnétiques (A-C-GAFM) et ferromagnétiques pour les deux phases de LaCrO_3 .

Ces résultats ont été ajustés à l'équation d'état de Birch-Murnaghan [18]. Pour chaque phase de stabilité magnétique : Ferromagnétique et Antiferromagnétique type A, C, G. Les courbes représentant la variation de l'énergie en fonction du volume dans la phase cubique et orthorhombique obtenue par l'approximation GGA+U sont représentées sur la figure (IV - 3). Les paramètres structuraux calculés tel que : les paramètres de maille (a , b et c), le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 au voisinage de l'équilibre sont regroupés dans le tableau IV - 4 en comparaison avec les valeurs expérimentales.

Tableau IV - 3. Énergie totale (Ry) et volume (a.u.³) des différents états magnétiques (moment magnétique de l'atome de Cr en μ_B (magnéton de Bohr)).

		Energie	Volume	$M_{\text{Cr}} (\mu_B)$
C-LaCrO_3	FM	-156365.90377	3390.93586	2.334
	A-AFM	-156365.9400	3379.84421	2.431
	C-AFM	-156365.94885	3374.64141	2.414
	G-AFM	-156365.97862	3368.89752	2.830
O-LaCrO_3	FM	-78183.41228	1737.97658	2.491
	A-AFM	-78183.42232	1732.09368	2.431
	C-AFM	-78183.41777	1732.27794	2.414
	G-AFM	-78183.42715	1728.2361	2.381
Ref.	Exp. [19]			2.63
	calc. [10]			3.00

D'après les résultats regroupés dans le tableau IV - 3, nous pouvons conclure que le LaCrO_3 se stabilise dans la phase antiferromagnétique type G (GAFM) avec une basse valeur d'énergie ($E_0 = -78183.42715$). ($E_0 = -156365.97862$) pour LaCrO_3 orthorhombique et cubique respectivement. Il est clair que ces approximations nous donnent de bons résultats qui coïncident avec les études expérimentales [20], pour prédire la phase magnétique la plus stable des deux structures étudiées LaCrO_3 sont considérablement proches des données théoriques [10] [21, 22].

Tableau IV - 4. Paramètres du réseau, module de compression B sa dérivée B' pour LaCrO_3 (orthorhombique et cubique) dans les phases ferromagnétique et antiferromagnétique en utilisant l'approximation GGA+U

	O- LaCrO_3					C- LaCrO_3				
	GGA+U					GGA+U				
	Exp [12]	FM	C-AFM	A-AFM	G - AFM	Exp [23]	FM	A-AFM	C-AFM	G-AFM
a	5.51	5.73	5.73	5.73	5.621	3.88	3.96	3.94	3.99	3.97
$\Delta a/a \%$		3.99	4.03	3.99	4.03		2.06	1.54	2.83	2.31
b	5.47	5.66	5.70	5.71	5.595	-	-	-	-	-
$\Delta b/b \%$	3.47		4.23	4.29	4.23	-	-	-	-	-
c	7.75	7.90	7.84	7.83	7.682	-	-	-	-	-
$\Delta c/c \%$		2.01	1.13	1.101	1.13	-	-	-	-	-
$\alpha = \beta = \gamma$	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
B	-	198.92	175.9	183.3	174.76	-	179.15	184.06	180.59	172.75
B'	-	5	4.63	5	4.71	-	3.64	2.75	4.38	5

Les deux phases de LaCrO_3 présentent une concordance parfaite des paramètres structuraux calculés avec ceux trouvés expérimentalement. Il apparait clairement que l'approximation GGA+U surestime le paramètre de maille. Pour le module de compression ainsi que sa dérivée par rapport à la pression, on note l'absence de résultats expérimentaux pour tous les composés pérovskites étudiées.

Tableau VI - 5 Les longueurs de liaison théoriques et expérimentales des O- LaCrO_3 et C- LaMnO_3 .

	O- LaCrO_3		C- LaCrO_3	
	Exp [12]	Calc	Exp[13]	Calc
d_{Cr-O} Å	(2x) 1.96662 (2x) 1.97187 (2x) 1.97544	(2x) 1.96526 (2x) 1.90927 (2x) 2.15703	(6x) 1.94	(6x) 1.94232
d_{La-O} Å	(2x) 2.43355 (2x) 2.79527 (2x) 2.59756 (2x) 3.42567	(2x) 2.44345 (2x) 2.62405 (2x) 2.49148 (2x) 2.45209	(12x) 2.74357	(12x) 2.7468

Les longueurs de liaisons des oxydes sont présentées dans les Tableau IV - 5, il en résulte que pour la phase cubique, les longueurs de liaison Cr-O sont identiques, qui, ce n'est pas le cas pour la phase orthorhombique ; les liaisons Cr-O présentent trois valeurs différentes à cause du déplacement de l'atome du Cr suivant l'axe b et c. elles varient entre 1.965 Å et 2.157 Å.

On déduit que, l'octaèdre CrO_6 de C- LaCrO_3 présente une forme symétrique, par contre, l'octaèdre dans O- LaCrO_3 est non-symétrique.

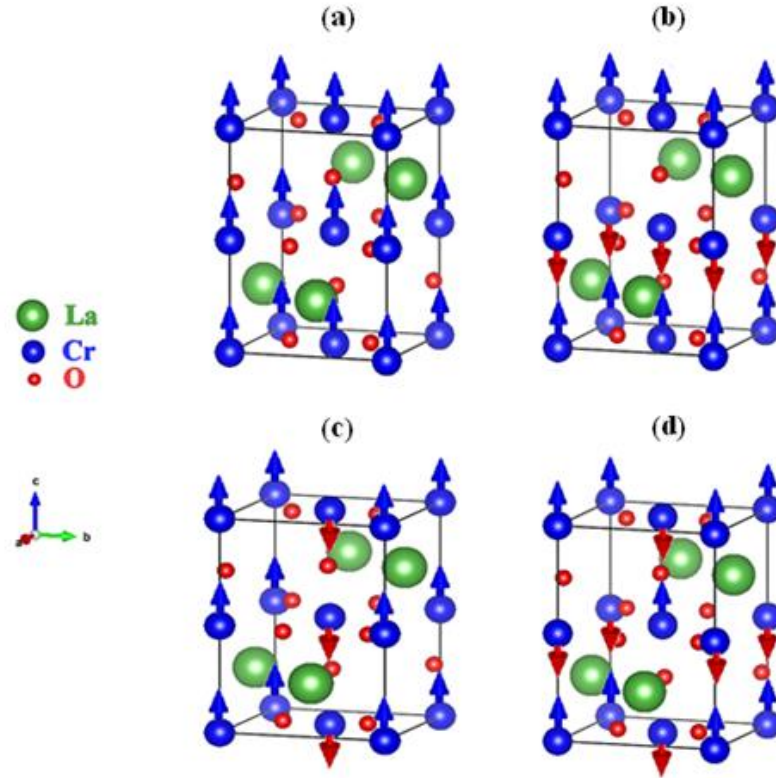


Figure VI - 1. Représentations schématiques de l'arrangement des spins de l'élément Cr dans les états a) FM, b) A-AFM, c) C-AFM and d) G-AFM du composé O- LaCrO_3 .

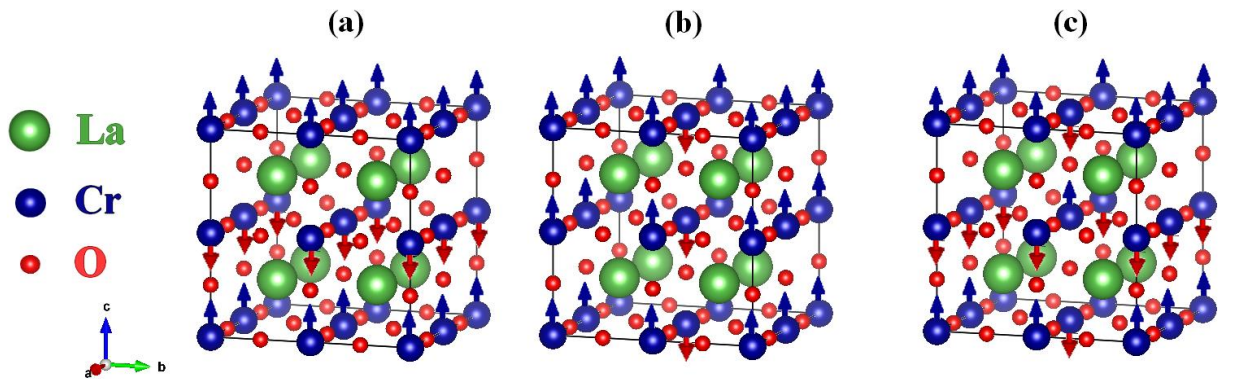


Figure VI - 2. Représentations schématiques de l'arrangement des spins de l'élément Cr dans les états a) A-AFM, b) C-AFM and c) G-AFM du composé C- LaCrO_3 .

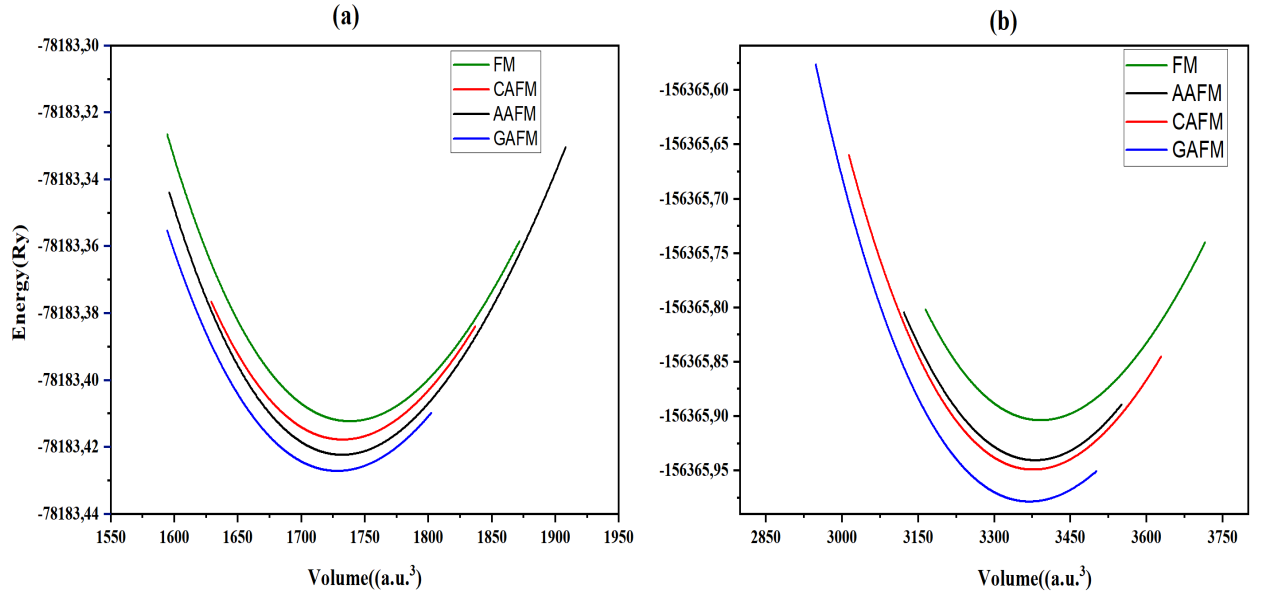


Figure IV - 3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LaCrO_3 obtenue par l'approximation GGA+U (a) O- LaCrO_3 , (b) C- LaCrO_3 .

Dans le tableau IV - 3 nous présentons les valeurs du moment magnétique existant dans les atomes de Cr calculé par l'approximation GGA+U des composés LaCrO_3 pour les deux phases cristallines orthorhombique et cubique. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques disponibles.

IV - 4. 2. Propriétés électroniques de l'oxyde LaCrO_3

IV - 4. 2. a. La structure de bande

Nous avons calculé les structures de bandes de matériau pérovskite LaCrO_3 (cubique et orthorhombique) le long des axes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant les approches suivants GGA+U et TB-mBJ dans la phase G-AFM.

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

Nous remarquons dans la Figure IV - 4. Pour le composé LaCrO_3 orthorhombique que le maximum de bande de valence (VBM) est au point S, tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est au point Γ ; Par conséquent, le LaCrO_3 orthorhombique est un semi-

conducteur à un gap indirect égal à 2.84 eV (GGA+U) 2.92 eV (TB-mBJ) qui est en bon accord avec les études théoriques et expérimentales.

Par contre, pour le composé LaCrO_3 cubique nous observons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même k-point, précisément au point de haute symétrie Γ . En conséquence le composé présente un gap direct et les structures présentent un caractère semi-conducteur par l'approche GGA+U et TB-mBJ.

Les valeurs des gaps d'énergies obtenues par les deux approximations sont groupées dans le Tableau (IV- 6), et sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement et théoriquement.

On note que dans l'approximation TB-mBJ, le gap est nettement amélioré, il est proche à la valeur expérimentale obtenu par T. Arima et al [24]. D'autre part les valeurs obtenues par l'approximation GGA+U est tres proche par rapport aux résultats expérimentale récents obtenu par P. Sushko et al [25], il concorde bien avec les autres travaux théoriques mentionnés.

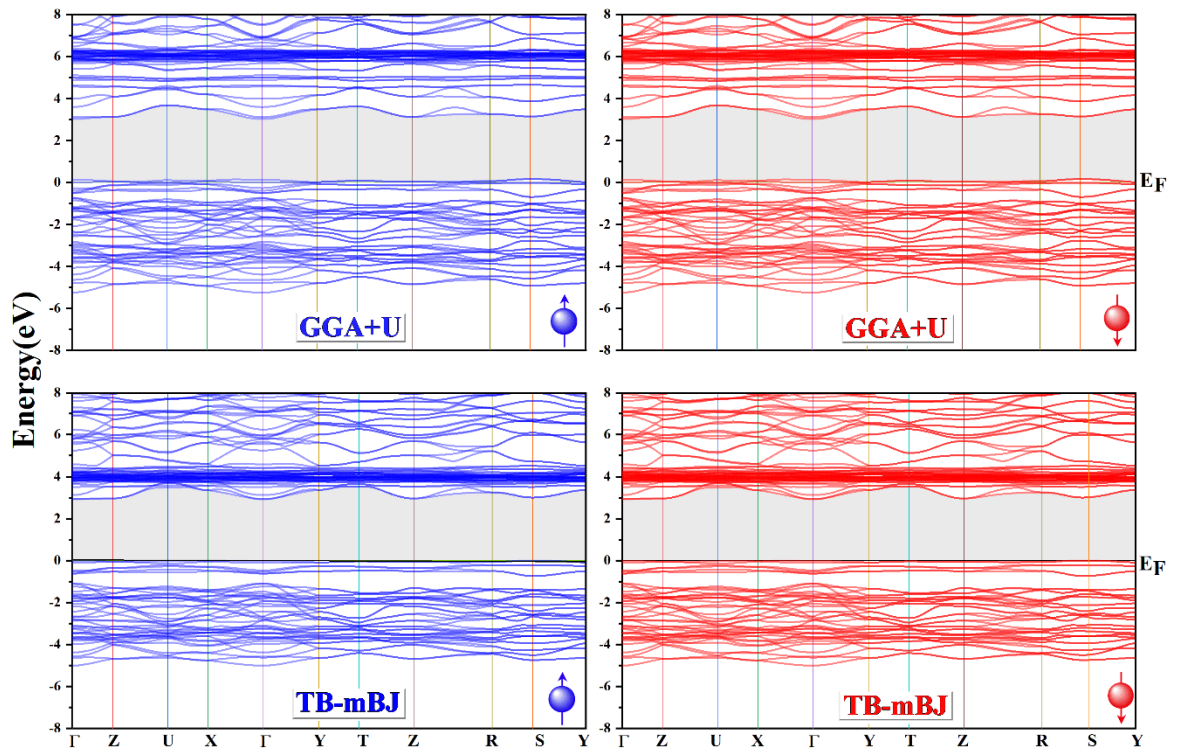


Figure VI - 4. La structure des bandes du composé O- LaCrO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ

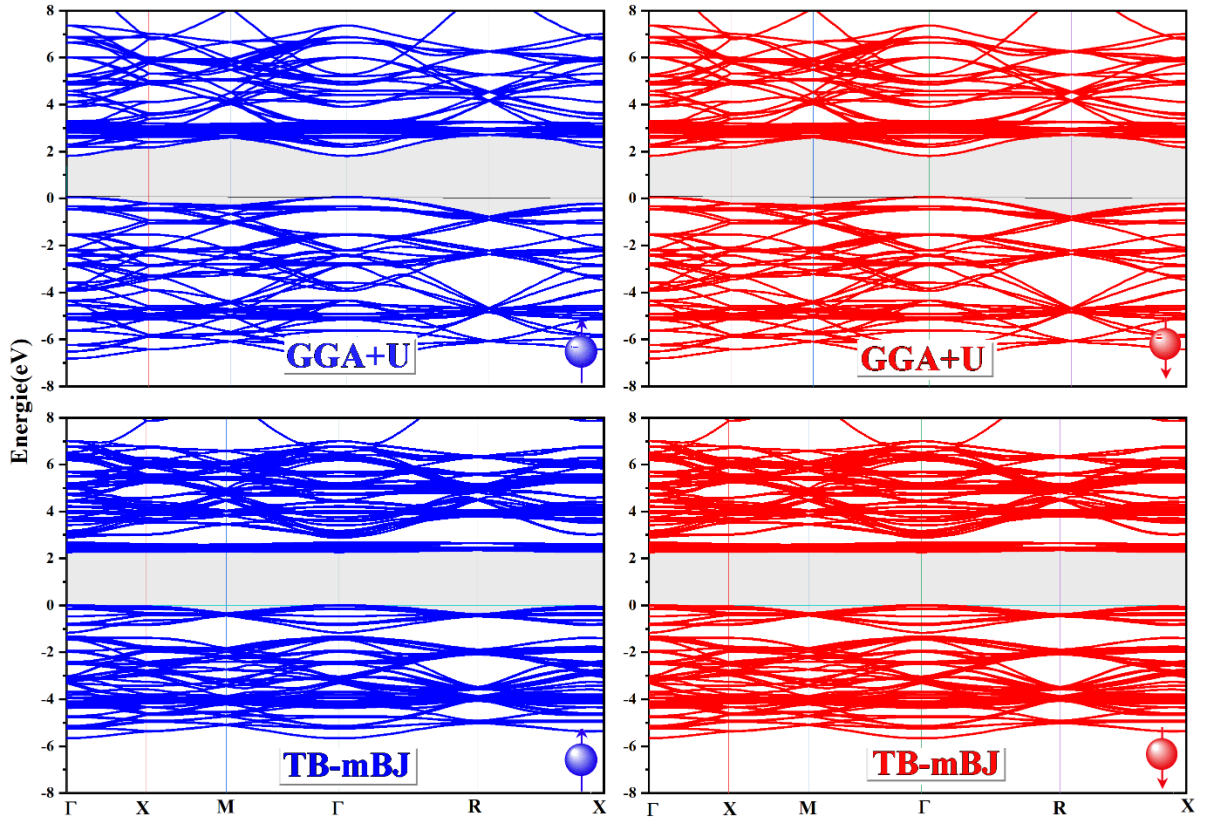


Figure VI - 5. La structure des bandes du composé C- LaCrO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mbj

Tableau IV - 6. Gaps énergétiques (E_g) de pérovskite LaCrO_3 en utilisant GGA+U and TB-mBJ.

		O-LaCrO_3		C-LaCrO_3	
Exp.		3.4[24] 2.8[25]		-	
Notre cal.	GGA+U	2.84	(S_ Γ)	1.8	(Γ - Γ)
	TB-mBJ	2.92	(S_ Γ)	2.27	(Γ - Γ)
Autre cal.		2.79 [26]	(S_ Γ)	-	

IV - 4. 2. b. Densité d'états (DOS)

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des O- LaCrO_3 et C- LaCrO_3 sont calculées à leurs états d'équilibre par les deux approximations GGA+U et TB-mBJ. Les résultats projetés entrent, -5 et 5 eV sont illustrés sur les Figures (VI - 6.) et (Figure VI - 7). Le niveau de Fermi E_F est pris à une énergie de 0 eV.

Pour les figures. IV - 6 (a-b) les courbes sont presque identiques en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-mBJ. On remarque un caractère similaire de la densité totale et partielle des états à l'exception de la largeur de la bande interdite et des positions de pics pour lesquelles on observe la différence.

D'après ces résultats, on peut conclure que :

La bande de valence de chaque composée est principalement dominé par les états de l'orbitales $2p$ de l'oxygène avec contribution de l'orbital d_{eg} et d_{t2g} de l'atome de Chrome (Cr).

Nous pouvons constater qu'il y a un chevauchement entre les états (p) du O et les états (d) des atomes Cr, ce qui conduit à une forte hybridation Cette hybridation $d-p$ indique que la liaison Cr-O a un caractère covalent.

Alors que le bas de la bande de conduction de LaCrO_3 est dominé par les états d du Cr, mélangé avec les états d et f de La.

Tableau IV - 7 : Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour LaCrO_3 .

		Intervalle et contribution des états (GGA+U)		Intervalle et contribution des états (TB-mBJ)	
O- LaCrO_3	BV	[-5.32 ; 0]	Hybridation Cr-eg-t2g et p_O	[-5.09 ; 0]	Hybridation Cr-eg-t2g et p_O
	BC1	[2.8 ; 6.62]	Cr-eg-t2g et f_La	[2.9 ; 5.1]	Cr-eg-t2g et f_La
	BC2	[6.62 ; 8]	Principalement d_La	[5.1 ; 8.3]	Principalement d_La
C- LaCrO_3	BV	[-5.45 ; 0]	d_Cr-eg-t2g et p_O	[-5.70 ; 0]	Cr-eg-t2g et p_O
	BC1	[2.84 ; 6.47]	d_Cr-eg-t2g et f_La	[2.26 ; 2.8]	Cr-eg-t2g et f_La
	BC2	[6.47 ; 8]	d_La et p_O	[2.79 ; 7.1]	d_La et p_O

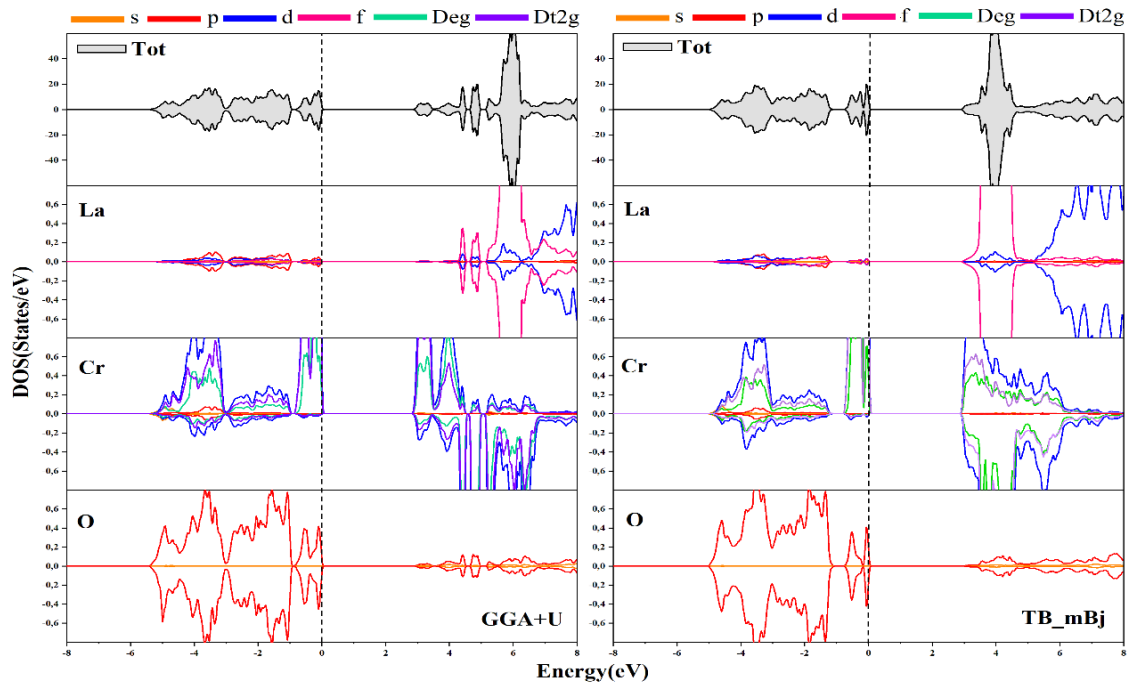


Figure VI - 6. Total and partial densities of O- LaCrO_3 states.

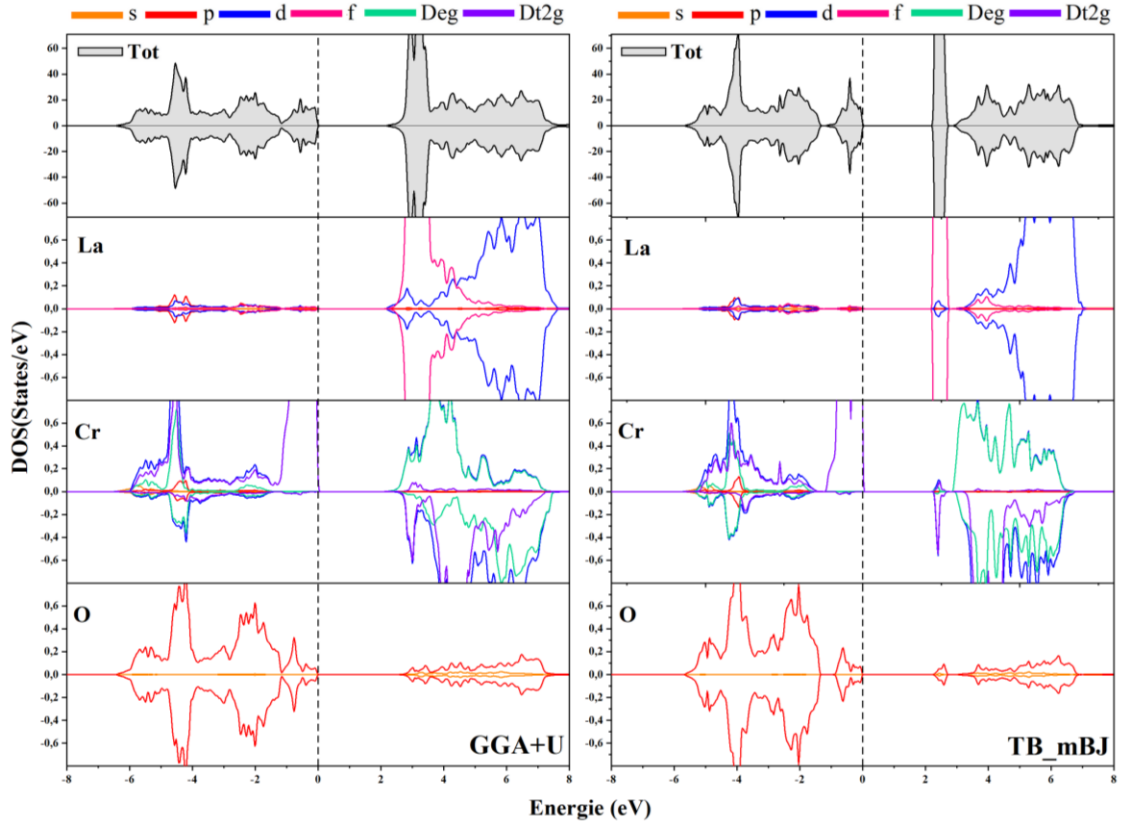


Figure VI - 7. Total and partial densities of C- LaCrO_3 states.

IV - 4. 2. c. Densités de charge

Pour donner une bonne description pour les liaisons chimiques dans le composé LaCrO_3 , nous avons calculé la densité de charge de notre matériau avec d'approximation GGA+U. Le calcul des densités de charge a abouti aux résultats interprétés dans les figures VI - 8. Chaque projection traduit les contours de la densité de charge sur un plan contenant les trois atomes La, Cr et O dans la configuration antiferromagnétique (GAFM).

Pour les densités de charge d'O- LaCrO_3 et C- LaCrO_3 , les remarques suivantes sont soulignées :

- Autours des atomes Cr et O, les contours sont bien déformés (pour les deux structures), impliquant ainsi un caractère covalent pour la liaison Cr-O.
- La symétrie est presque sphérique autour de l'atome La avec une déviation très légère vers l'atome d'oxygène ce qui indique que la liaison La-O est ionique.

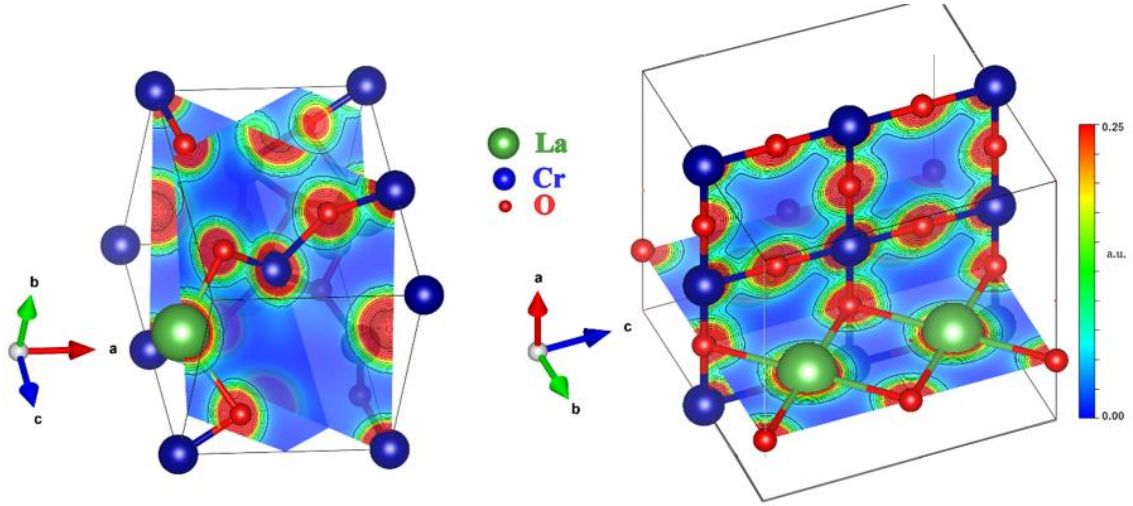


Figure VI - 8. La densité électronique du composé LaCrO_3 obtenu par l'approche GGA+U.

IV - 4. 3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques sont définies à partir des interactions rayonnement matière, c'est un moyen important pour l'étude des niveaux d'énergie, les états d'excitations, et les défauts cristallins. L'optique fait appel à plusieurs phénomènes comme la réfraction, l'absorption, la transmission, et la réflectivité quand la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide.

Selon les propriétés électroniques et à l'aide de la structure des bandes, nous avons trouvé que le composé LaCrO_3 a une bande interdite directe. Ce composé est donc un bon candidat pour l'application dans l'optoélectronique

Dans cette partie l'étude des propriétés optiques a été étudiée en utilisant seulement la TB-mBJ, en raison de son succès pour la détermination d'énergie de gap avec une précision appréciable [27], et vue que les propriétés optiques sont toujours liées à la structure de bandes électroniques.

IV - 4. 3. a. La fonction diélectrique complexe (ϵ)

L'interaction rayonnement-matière provoque des transitions électroniques. Dont la fonction diélectrique sera déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction, selon la théorie de perturbation [28], qui est exprimée par la relation suivante:

$$\epsilon = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

IV - 1

Sachant que, $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ désignent les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, respectivement.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante

$$[29]: \varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{K,V,C} |\varphi_K^C| \langle \mathbf{u} | \mathbf{x} | \mathbf{r} | \varphi_K^V \rangle^2 \delta(E_K^C - E_K^V - \hbar\omega) \quad \text{VI - 2}$$

Où ω est la fréquence de la lumière, e est la charge électrique, $\mathbf{V}$ est le vecteur définissant la polarisation du champ électrique incident, Ω est le volume de la cellule unitaire, φ_K^C et φ_K^V sont les fonctions d'onde des bandes de conduction et de valence, respectivement

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, est obtenue à partir de la fonction $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [30, 31] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{VI.3}$$

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

$$P = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-\alpha} \frac{\varepsilon(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega} + \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{\omega+\alpha}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega} \quad \text{VI.4}$$

Les matériaux étudiés dans ce travail se cristallisent dans différents systèmes ; cubique et orthorhombique. Pour le système cubique, les composantes principales de $\varepsilon_2(\omega)$ sont isotropes, $\varepsilon_{2xx} = \varepsilon_{2yy} = \varepsilon_{2zz}$. Alors que, les structures orthorhombiques, les composantes principales de $\varepsilon_2(\omega)$ sont ε_{2xx} , ε_{2yy} et ε_{2zz} .

Les Figures (IV - 9(a-b)) illustrent les dispersions de la partie réelle et la partie imaginaire $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ respectivement. Les pics de la courbe de variation de $\varepsilon_2(\omega)$ (figure IV - 9 (a-b)) correspondent aux transitions électroniques inter-bandes c'est-à-dire, entre la bande de valence et la bande de conduction. On remarque que l'énergie de seuil qui correspond au premier point critique se trouve à environ 2.70 et 2.3 eV pour O- LaCrO_3 et C- LaCrO_3 , respectivement. Ce qui correspond à l'énergie de gap de O- LaCrO_3 et C- LaCrO_3 . Avant ce seuil, le matériau est transparent et au-delà, on constate une croissance rapide de la fonction diélectrique avec une succession de pics.

A partir des spectres optiques linéaires de $\varepsilon_2(\omega)$, dans la gamme d'énergie 2 à 12.7 eV (2 à 11.7 eV) pour O- LaCrO_3 (pour C- LaCrO_3), il y a une présence de forts pics d'absorption qui devraient être identifiés par la densité des états électronique totale et partielle dans la figure VI - 9.

Généralement ces pics correspondent à la transition d de chrome et des électrons p d'oxygène dans la bande de valence aux états f de La et d de Cr inoccupés dans la bande de conduction.

La partie réelle de la fonction diélectrique, pour nos composés, commence à partir de la fréquence zéro et augmente jusqu'à sa valeur maximale à 6.96 eV et 8.30 eV, puis diminue avec l'augmentation de l'énergie des photons. Et devient négative dans l'intervalle d'énergies (9.70 à 12.35 eV) et (21.71 à 25.52 eV) pour O- LaCrO_3 , (9.68 à 10.76 eV) et (21.83 à 23.92 eV) pour C- LaCrO_3 .

Cela peut être expliqué par le fait que toutes les ondes électromagnétiques incidentes sont réfléchies. De ce fait, le matériau possède un comportement métallique dans ces gammes d'énergie [32].

Les valeurs statiques de la fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(0)$ et sont regroupées dans le tableau IV - 8.

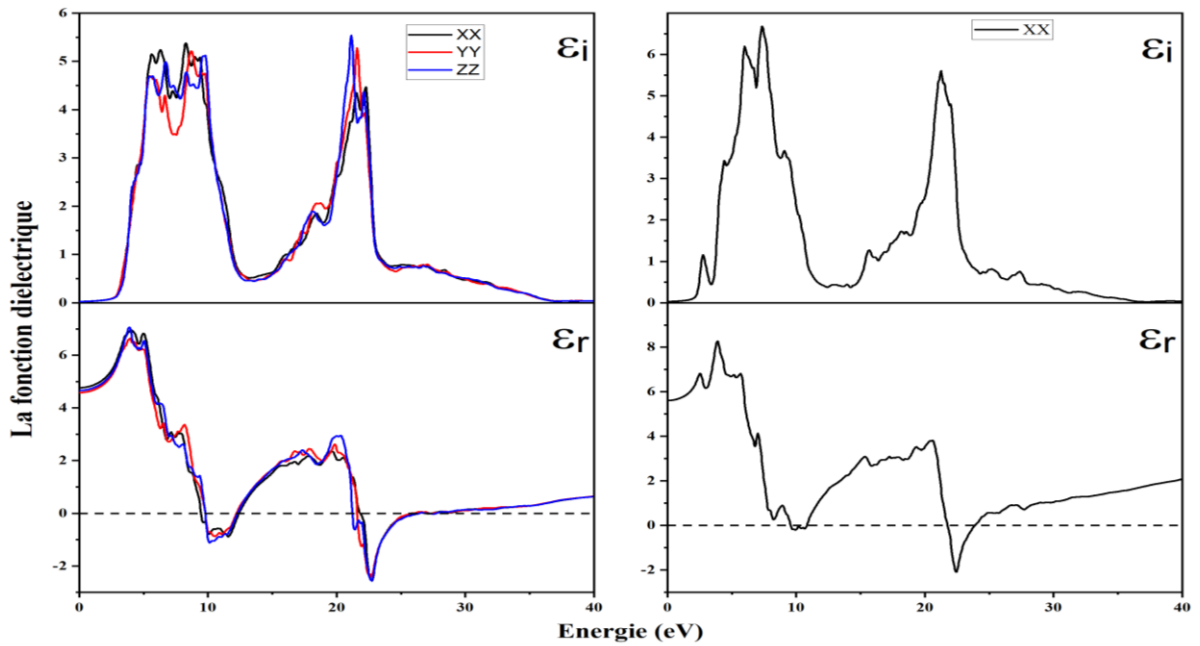


Figure VI - 9. Parties imaginaire $\epsilon_i(\omega)$ et réelle $\epsilon_r(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le composé LaCrO_3 .

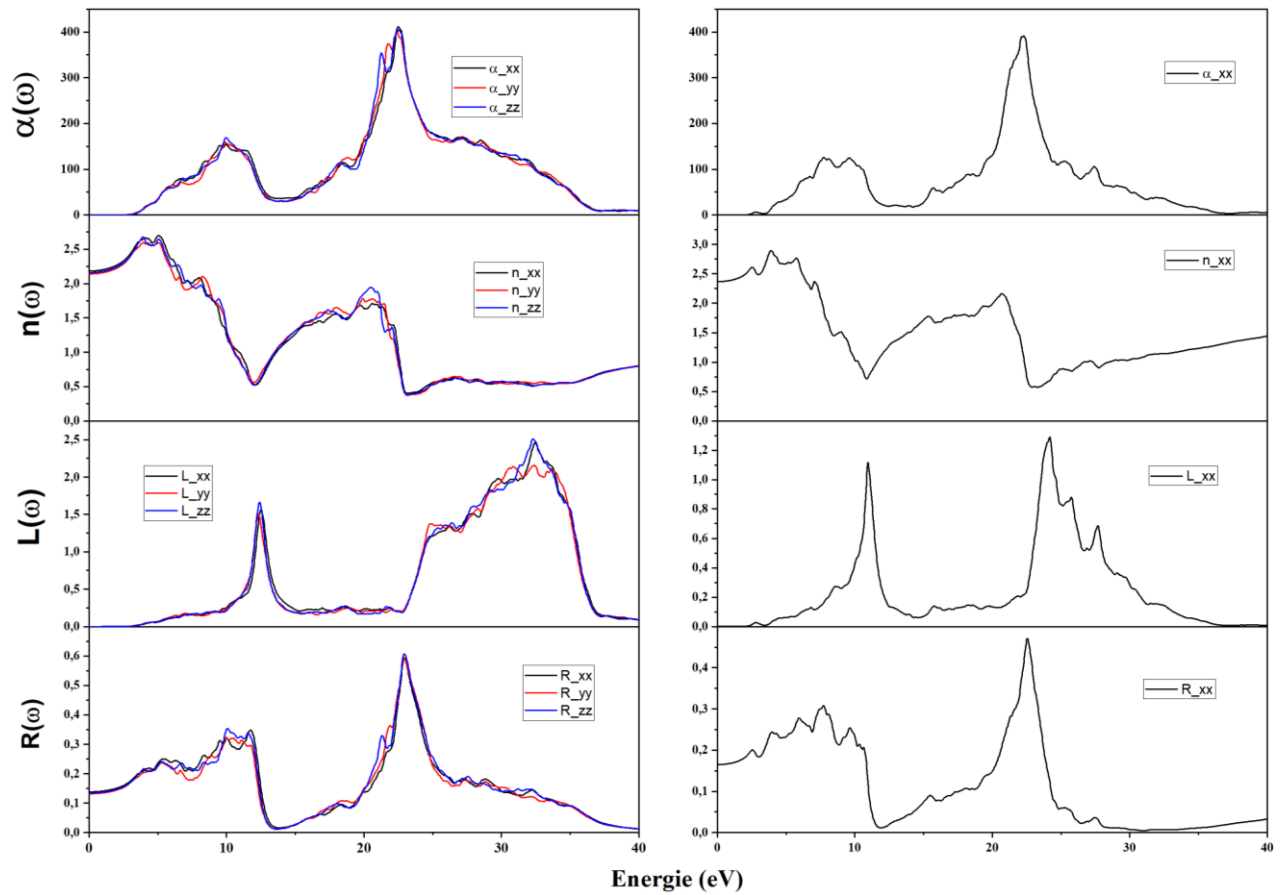


Figure VI - 10. Propriétés optiques calculées pour LaCrO_3 en fonction de l'énergie du photon incident (eV): coefficient d'absorption α ($10^4/\text{cm}$), réflectivité R , perte d'énergie L et indice de réfraction n .

Tableau IV - 8. Propriétés optiques calculées de O- LaCrO_3 et C- LaCrO_3 .

	Constante diélectrique statique $\epsilon_r(0)$	Indice de réfraction statique $n(0)$	Réflectivité statique $R(0)$ %	coefficient d'absorption Maximale α_{MAX} ($10^4/\text{cm}$)
C-LaCrO_3	5.60	2.36	16.5	396.32
O-LaCrO_3	$\epsilon_{xx} = 4.77$ $\epsilon_{yy} = 4.66$ $\epsilon_{zz} = 4.56$	$n_{xx} = 2.18$ $n_{yy} = 2.14$ $n_{zz} = 2.13$	13.8	410.36

IV - 4. 3. b. Le Coefficient d'Absorption :

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

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re}(\omega) + |\epsilon|}{2}}$$

VI - 5

La figure IV - 10 représente la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie. Le premier point critique apparaît à 2.98 eV et 2.11 eV, qui est associé à la bande interdite (E_g). Il est clair qu'une large gamme de région d'absorption est observée avec des pics d'absorption intenses aux énergies élevées. Par conséquent, notre matériau pourrait être un bon candidat pour les applications optoélectroniques dans le domaine ultraviolet.

IV - 4. 3. c. L'indice de réfraction et la réflectivité

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

$$n(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{VI - 6}$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{VI - 7}$$

Où : n est l'indice de réfraction, k est le coefficient d'extinction. L'indice de réfraction $n(\omega)$ caractérise la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans un matériau et il est directement relié à la valeur de la fonction diélectrique de ce matériau. Tandis que $R(\omega)$ est un paramètre important qui caractérise la partie d'énergie réfléchi à l'interface du solide. La Figure (VI - 10) montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du composé LaCrO_3 .

Sur la Figure VI - 10, on peut lire les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ atteint la valeur 2.36 pour C- LaCrO_3 . Pour O- LaCrO_3 a donné les valeurs : 2.18 eV pour [100], 2.15 eV pour [010] et 2.13 eV pour [001], respectivement. A partir de la partie réelle de la fonction diélectrique, on peut aussi obtenir la valeur de l'indice de réfraction statique en utilisant la relation.

La valeur $n(\omega)$ pour des faibles fréquences peut être estimé comme étant la racine carrée de la fonction diélectrique à un niveau d'énergie nul donc on peut déduire que :

$$n = \sqrt{\varepsilon(0)}, n(0) = \sqrt{5.61} = 2.36 \quad \text{VI - 8}$$

- Qui nous a donné la même valeur obtenue à partir de Figure VI - 10.

Les spectres d'évolution de la réflectivité en fonction de l'énergie du composé LaCrO_3 sont illustrés sur la figure VI - 10, La valeur de la réflectivité pour une fréquence nulle est de 13.8 % et 16.5 % pour O- LaCrO_3 et C- LaCrO_3 , respectivement. Et la valeur de la réflectivité maximale est

enregistrée à 22.97 eV correspond à 60.9 %. Pour O- LaCrO_3 et à 22.58 eV correspond à 47.5 % pour C- LaCrO_3 .

IV - 4. 3. d. La fonction de perte d'énergie (Energy-Loss Function) :

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est représentée sur la figure VI - 10 Cette fonction est exprimée par la relation :

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon(\omega)_1^2 + \varepsilon(\omega)_2^2} \quad \text{VI - 9}$$

Elle est associée à la perte d'énergie des électrons rapides traversant le composé de la bande de valence à la bande de conduction, généralement elle est supérieure à l'énergie de plasmon [33]. Le pic remarquable de $L(\omega)$ est joint à la résonance d'oscillation de plasmon. Il indique les excitations de la densité de charge électronique dans le matériau et il est à 32.37 eV et 24.17 eV pour O- LaCrO_3 et C- LaCrO_3 , respectivement.

IV - 4. 4. Propriétés élastiques de LaCrO_3

IV - 4. 4. a. Les constants élastiques de LaCrO_3

On a mené le calcul des propriétés mécaniques, comme aux chapitres précédents, en utilisant le code ABINIT.

Les paramètres de maille a , b et c , calculés par l'approximation LDA+U sont rapportés dans le tableau IV - 9, on remarque que les valeurs de a , b et c sont sous-estimé par la LDA+U pour les deux phases de LaCrO_3 Ces résultats sont en accord avec la tendance générale de l'approximation de la LDA (PW-PP) qui sous-estime les paramètres structuraux [34].

Tableau IV - 9. Paramètres de maille de LaCrO_3 (orthorhombique et cubique), obtenus par l'approximation LDA+U.

	O- LaCrO_3		C- LaCrO_3	
	Exp [12]	LDA+U	Exp [13]	LDA+U
a (Å)	5.51	5.2917	3.88	3.5188
$\Delta a/a$ (%)	-3.96		-9.30	
b (Å)	5.47	5.4779	-	-
$\Delta b/b$ (%)	-0.14		-	-
c (Å)	7.75	7.7519	-	-
$\Delta c/c$ (%)	-0.02		-	-

Les valeurs des coefficients élastiques obtenus sont regroupées dans le tableau VI - 10 où nos résultats sont comparés à autre résultat théorique. On remarque que les conditions de stabilité mécanique sont vérifiées pour les trois systèmes. Maintenant on peut calculer les différentes propriétés mécaniques.

Il peut être montré à partir de ce tableau que les coefficients élastiques de O- LaCrO_3 plus élevés que les autres résultats théoriques correspondants.

Pour la phase orthorhombique, on remarque que les constantes de compression C_{11} et C_{33} sont plus importantes que ceux du cisaillement C_{44} et C_{66} . Le C_{33} est plus important que le C_{11} , ce qui implique une résistance à la compressibilité le long de l'axe c plus importante que celle le long de l'axe a (b).

Pour C- LaCrO_3 Il n'y a pas dans la littérature de valeurs expérimentales ou théoriques des constantes élastiques pour ce matériau. La valeur élevée de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , indique que ce matériau est plus résistive à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation par cisaillement.

Tableau IV - 10. Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) du matériau LaCrO_3

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
O-LaCrO_3	320.51	151.84	133.64	327.63	83.19	333.7	75.96	98.42	107.89
Ref [35]	238.0	92.8	126.0	294.4	115.6	287.4	84.2	96.0	90.8
C-LaCrO_3	272.28	70.976					84.78		

IV - 4. 4. b. Autres propriétés mécaniques

Les autres propriétés mécaniques sont aussi calculées dans les trois approximations de Voigt[36] de Reuss [37] et de Hill [38]. Le tableau IV-11 résume les résultats obtenus pour le module de compression, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson et le rapport B/G pour les deux phases de LaCrO_3 .

À partir ces résultats, on tire les constatations suivantes :

- ✚ Les valeurs des modules de compression B Les modules de cisaillement G et les modules de Young E accroissent dans l'ordre suivant : LaCrO_3 orthorhombique > LaCrO_3 cubique.
- ✚ Pour O- LaCrO_3 on remarque que la valeur de B/G est supérieur à 1.75 alors le composé LaCrO_3 est ductile dans la phase orthorhombique. Cependant pour le C- LaCrO_3 le

rapport et inférieur à 1.75 ce qui permet de considérer que LaCrO_3 est fragile dans la phase cubique.

✚ Nos valeurs obtenues pour le coefficient de Poisson sont 0.22 et 0.28, ce qui signifie que notre matériau LaCrO_3 dans ses deux phases se trouvent avec un caractère ionique.

Les valeurs de σ et de B/G sont plus élevées dans les structures de faible symétrie pour une même structure atomique

Tableau IV - 11. Module compression B (GPa), modules de cisaillements G_V , G_R et G_H (GPa), module de young E (GPa), coefficient de poisson σ , et le rapport B/G

	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	ν	B/G
O- LaCrO_3	190.94	189.82	190.38	97.36	93.98	95.67	245.84	0.284	1.99
Exp [39]							220.2		
C- LaCrO_3			137.34	90.98	90.36	90.67	222.96	0.229	1.51

IV - 4. 4. c. Anisotropie élastique

Comme pour la phase ferroélectrique, Il est important de calculer l'anisotropie élastique de notre matériau, Les différents facteurs d'anisotropie de élastiques calculés à savoir ; A_1 , A_2 , A_3 , A^U , A_B et A_G sont énumérés au tableau IV – 12.

Pour les valeurs de A_1 , A_2 , A_B , A_G sont toutes inférieures à 1, et de l'indice universel d'anisotropie A^U est différent de zéro, ce qui indique que l'anisotropie élastique du cristal de LaCrO_3 est forte.

Tableau IV - 12. Anisotropie élastique A_1 , A_2 , A_3 , A^U , A_B and A_G de LaCrO_3

	A_1	A_2	A_3	A^U	A_B	A_G
O-LaCrO_3	0.785	0.7954	1.2528	0.185	0.00294	0.176
C-LaCrO_3	0.8423					0.00341

Les figures VI - 11, VI - 12, et VI - 13 ci-dessous représente le module de compression B et le module de Young E en 2 dimensions (2D) et en 3 dimensions (3D) pour le composé LaCrO_3 dans les deux phases.

D'une première exploitation, les surfaces ne sont pas sphériques. Elles présentent des déviations notables de la sphéricité ce qui signifie que nos matériaux sont bien anisotropes.

- Il existe une certaine déviation de la sphéricité mais bien moins importante que la phase cubique.

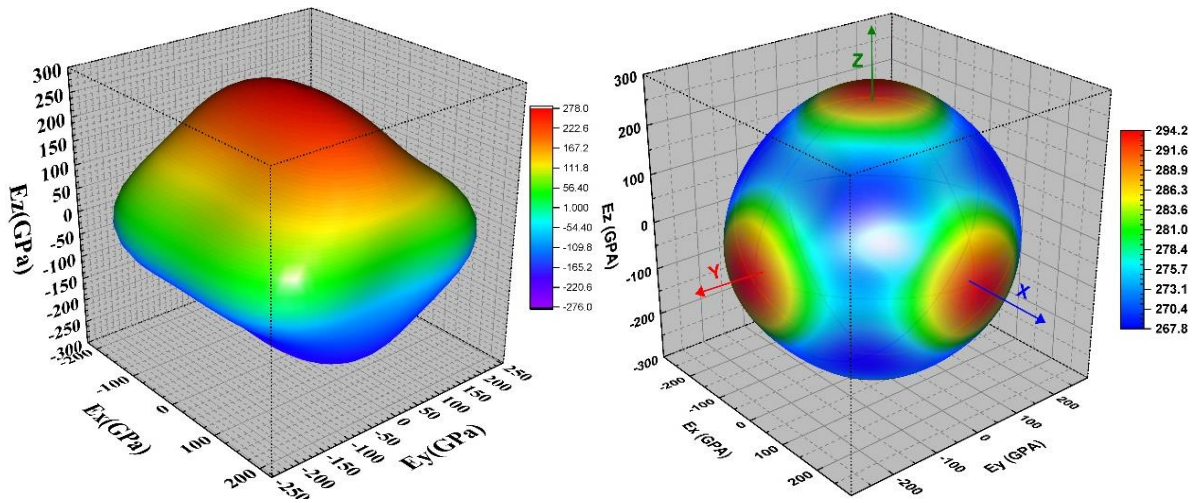


Figure VI - 11. Module de Young E de O- LaCrO_3 (a) et C- LaCrO_3 (b).

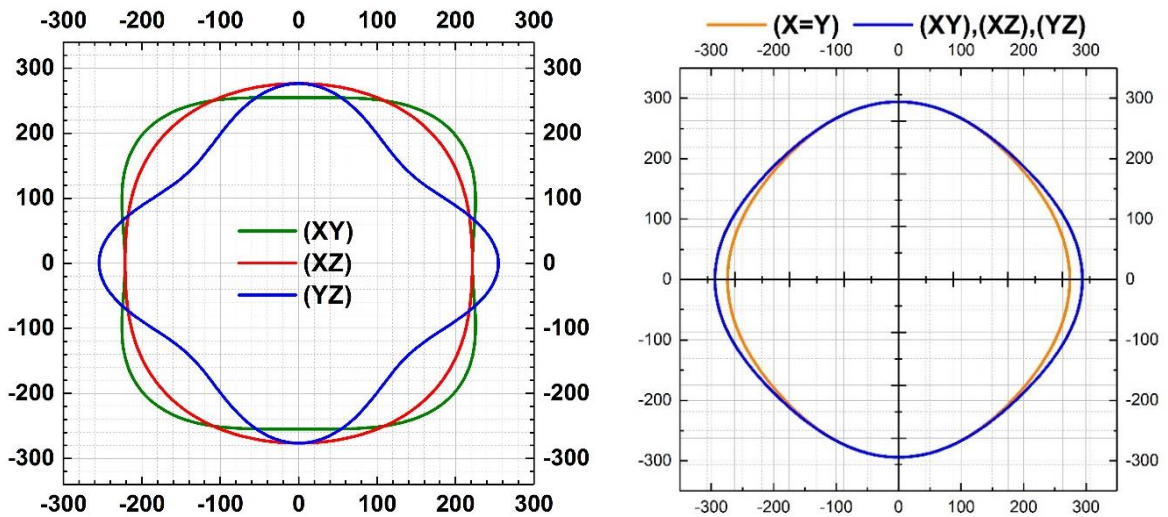


Figure VI - 12. Module de Young E de O- LaCrO_3 (a) et C- LaCrO_3 (b).

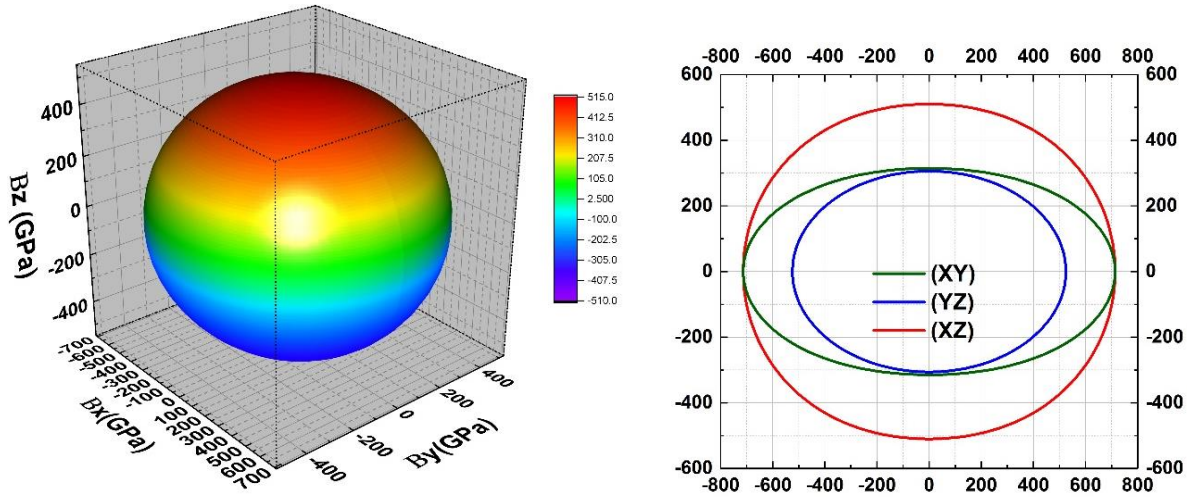


Figure VI - 13. Module de compression B de O-LaCrO_3 .

IV - 4. 4. d. Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye

Nous avons calculé les vitesses de propagation longitudinale, transversal et moyenne des ondes acoustiques élastiques isotropes puis les températures de Debye de LaCrO_3 dans les deux phases, Les résultats sont récapitulés dans le Tableau IV - 13.

D'après les résultats, on constate que les deux phases présentent des températures de Debye élevées, ce qui indique qu'ils peuvent présenter des conductivités thermiques importantes. La valeur de θ_D décroît comme suit $\text{O-LaCrO}_3 > \text{C-LaCrO}_3$, on peut prédire que le orthorhombique conduit mieux la chaleur que cubique.

Tableau IV- 13. La densité ρ (g/cm^3), La vitesse du son longitudinale v_l (m/s) transversale (m/s) et moyenne v_m (m/s) et température de Debye θ_D en (K) du matériau LaCrO_3

	ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D
O-LaCrO_3	6.73979	6868.37697	3767.66381	4200.38346	549.72755
Exp [40]					544
C-LaCrO_3	6.79152	6166.39224	3653.97624	4047.0202	531.00953

IV - 5. Conclusion

L'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et mécaniques des phases orthorhombique et cubique du composé LaCrO_3 nous a permis d'extraire les conclusions suivantes :

- Les propriétés structurales des matériaux O- LaCrO_3 et C- LaCrO_3 étudiés ont montré qu'ils sont stables dans la phase antiferromagnétique type G (GAFM).
- Les propriétés électroniques représentées par les densités d'état et par les structures de bandes nous ont permis d'obtenir des composés à caractère semi-conducteur à large gap. Les approximations GGA+U et TB-mBJ ont bien amélioré la valeur de la bande interdite, nous avons obtenu des valeurs très proches des valeurs expérimentales.
- La liaison chimique dans ces matériaux présente un caractère mixte : covalente et ionique.
- Les propriétés optiques ont été déterminées pour les composés O- LaCrO_3 et C- LaCrO_3 . Le résultat obtenu montre que ces matériaux peuvent être utilisés dans les dispositifs optoélectroniques à base d'UV.
- Les matériaux O- LaCrO_3 et C- LaCrO_3 sont mécaniquement stables, élastiquement anisotropes, ductiles.

Références

- [1] N. Orlovskaya, A. Coratolo, C. Johnson, and R. Gemmen, "Structural characterization of lanthanum chromite perovskite coating deposited by magnetron sputtering on an iron-based chromium-containing alloy as a promising interconnect material for SOFCs," *Journal of the American Ceramic Society*, 87(10), pp. 1981-1987, 2004.
- [2] K. Hilpert *et al.*, "Defect formation and mechanical stability of perovskites based on LaCrO_3 for solid oxide fuel cells (SOFC)," *Journal of the European Ceramic Society*, pp. 3009-3020, 2003.
- [3] Z. Feng and C. Zeng, "Oxidation behavior and electrical property of ferritic stainless steel interconnects with a Cr-La alloying layer by high-energy micro-arc alloying process," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 21, pp. 7370-7374, 2010.
- [4] L. Xishuang *et al.*, "Novel NASICON-based H_2 sensor with insensitive reference electrode and buried Au sensing electrode," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185, pp. 77-83, 2013.
- [5] S. Wang, Y. Dong, B. Lin, J. Gao, X. Liu, and G. Meng, "Fabrication of dense LaCrO_3 -based interconnect thin membrane on anode substrates by co-firing," *Materials Research Bulletin*, vol. 44, no. 11, pp. 2127-2133, 2009.
- [6] S. Wang, M. Liu, Y. Dong, K. Xie, X. Liu, and G. Meng, "Influence of Cr deficiency on sintering character and properties of SOFC interconnect material $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$," *Materials Research Bulletin*, vol. 43, no. 10, pp. 2607-2616, 2008.
- [7] N. Noor, U. Anwar, and A. Mahmood, "Investigation of the rare earth-based LaYO_3 (Y= Cr and Mn) perovskites by ab-initio approach," *Chemical Physics Letters*, vol. 739, p. 137031, 2020.
- [8] S. Geller and P. Raccach, "Phase transitions in perovskitelike compounds of the rare earths," *Physical Review B*, vol. 2, no. 4, p. 1167, 1970.
- [9] G. Tompsett and N. Sammes, "Characterisation of the SOFC material, LaCrO_3 , using vibrational spectroscopy," *Journal of Power Sources*, vol. 130, no. 1-2, pp. 1-7, 2004.
- [10] B. Tiwari, M. Rao, and A. Dixit, "Ground State Electronic and Magnetic Properties of LaCrO_3 System," In *Advanced Materials Research* (Vol. 585, pp. 274-278), 2012.
- [11] J. Zhao, S. Xie, S. Han, Z. Yang, L. Ye, and T. Yang, "Organic light-emitting diodes with AZO films as electrodes," *Synthetic metals*, vol. 114, no. 3, pp. 251-254, 2000.
- [12] Z. Zajtseva, A. Litvin, and S. Ostapenko, "Crystal-Structure Of Lanthanum Chromite," *Nauki*, (12), pp. 1094-1096, 1977.
- [13] S. Naray-Szabo, "Die Strukturen von Verbindungen ABO_3 , „Schwesterstrukturen.“," *Die Naturwissenschaften*, 31(39-40), pp. 466-466, 1943.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "Computer code WIEN2K," 2001.

- [15] L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, "Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+ U framework," *Physical Review B*, 73(19), p. 195107, 2006.
- [16] Y.-L. Lee, J. Kleis, J. Rossmeisl, D. Morgan, and M. Physics, "Structure, structural phase transitions, mechanical properties, defects-Ab initio energetics of LaBO_3 (001)(B= Mn, Fe, Co, and Ni) for solid oxide fuel cell cathodes," *Physical Review-Section B-Condensed Matter*, 71(17), p. 224101, 2009.
- [17] X. Gonze *et al.*, "ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties," *Computer Physics Communications*, 180(12), pp. 2582-2615, 2009.
- [18] F. Birch, "Finite elastic strain of cubic crystals," *Physical review*, 71(11), p. 809, 1947.
- [19] M. Tseggai *et al.*, "Synthesis, nuclear structure, and magnetic properties of $\text{LaCr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ (y= 0, 0.1, 0.2, and 0.3)," *Journal of alloys and compounds*, 457(1-2), pp. 532-540, 2008.
- [20] W. Koehler, E. Wollan, "Neutron-diffraction study of the magnetic properties of perovskite-like compounds LaBO_3 ," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2(2), pp. 100-106, 1957.
- [21] T. Okugawa, K. Ohno, Y. Noda, and S. Nakamura, "Weakly spin-dependent band structures of antiferromagnetic perovskite LaMO_3 (M= Cr, Mn, Fe)," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30(7), p. 075502, 2018.
- [22] N. Ray and U. Waghmare, "Coupling between magnetic ordering and structural instabilities in perovskite biferroics: a first-principles study," *Physical Review B*, 77(13), p. 134112, 2008.
- [23] S. Naray-Szabo, "Die Strukturen von Verbindungen ABO_3 Schwesterstrukturen.," *Die Naturwissenschaften*, 31(39-40), pp. 466-466, 1943.
- [24] T. Arima, Y. Tokura, and J. Torrance, "Variation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides," In *Spectroscopy of Mott Insulators and Correlated Metals*, p. 17006, 1993.
- [25] P. Sushko, L. Qiao, M. Bowden, T. Varga, G. Exarhos, and F. Urban, "D. III, Barton and SA Chambers," *Physical review letters*, vol. 110, no. 7, p. 077401, 2013.
- [26] S. Dabaghmanesh, N. Sarmadian, E. Neyts, and B. Partoens, "A first principles study of p-type defects in LaCrO_3 ," *Physical Chemistry Chemical Physics, Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(34), pp. 22870-22876, 2017.
- [27] Y.-S. Kim, M. Marsman, G. Kresse, F. Tran, and P. Blaha, "Towards efficient band structure and effective mass calculations for III-V direct band-gap semiconductors," *Physical Review B*, 82(20), p. 205212, 2010.
- [28] D. Sarma, N. Shanthi, S. Barman, N. Hamada, H. Sawada, and K. Terakura, "Band Theory for Ground-State Properties and Excitation Spectra of Perovskite LaMO_3 (M= Mn, Fe, Co, Ni)," *Physical review letters*, 75(6), p. 1126, 1995.
- [29] A. Delin, P. Ravindran, O. Eriksson, and J. Wills, "Full-potential optical calculations of lead chalcogenides," *Journal of Quantum Chemistry*, 69(3), pp. 349-358, 1998.

- [30] K. Bougherara *et al.*, "Structural, elastic, electronic and optical properties of Cu_3TMS_4 (TM= V, Nb and Ta) sulvanite compounds via first-principles calculations," *Science of Advanced Materials*, 5(1), pp. 97-106, 2013.
- [31] S. Saha, T. Sinha, and A. Mookerjee, "Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO_3 ," *Physical Review B*, 62(13), p. 8828, 2000.
- [32] B. Xu, X. Li, J. Sun, and L. Yi, "Electronic structure, ferroelectricity and optical properties of $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$," *The European Physical Journal B*, 66(4), pp. 483-487, 2008.
- [33] P. Nozieres and D. Pines, "Electron interaction in solids. Characteristic energy loss spectrum," *Physical Review*, 113(5), p. 1254, 1959.
- [34] T. Asada and K. Terakura, "Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn," *Physical Review B*, 47(23), p. 15992, 1993.
- [35] M. K. Gupta *et al.*, "Spin-phonon coupling and thermodynamic behaviour in YCrO_3 and LaCrO_3 : inelastic neutron scattering and lattice dynamics," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(50), p. 505402, 2020.
- [36] W. Voigt, "Lehrbuch der Kristallphysik, Verlag und Druck, Von BG Teubner," 1928.
- [37] A. Reuss, "Computation of the yield point of mixed crystals due to hiring for single crystals," *Math. Phys*, 9, pp. 49-58, 1929.
- [38] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), p. 349, 1952.
- [39] A. M. Coratolo *et al.*, "Nanoindentation of LaCrO_3 thin films," *Journal of materials science*, 41(10), pp. 3105-3111, 2006.
- [40] Y. Du, Z. X. Cheng, X.-L. Wang, and S. Dou, "Structure, magnetic, and thermal properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$)," *Journal of Applied Physics*, 108(9), p. 093914, 2010.

CHAPITRE V

Le ferrite de lanthane LaFeO_3

V – 1. Introduction

Les matériaux pérovskites à base des ferrites de terres rares (RFeO_3 : R=élément de terres rares) sont étudiées depuis longtemps, À tel point que ces dernières années, ils ont suscité un grand intérêt pour leurs études, notamment le composé LaFeO_3 (Figure V – 1). A partir des années 1990, le nombre de publications augmente avec les recherches orientées sur les propriétés d'activité catalytique pour la réduction de gaz [1, 2], et d'électrodes pour pile à combustible solide [3, 4].

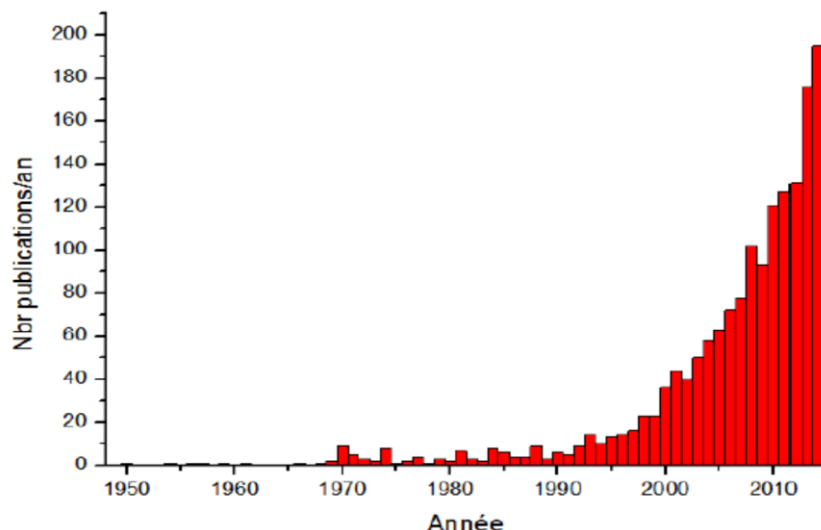


Figure V – 1. Evolution du nombre de publications sur LaFeO_3 par année[5]

Toutes les ferrites de terres rares sont antiferromagnétiques, mais selon leur symétrie, l'origine des propriétés magnétiques est différente. Un aspect intéressant des ferrites RFeO_3 de structure orthorhombique (Orthoferrites), il s'agit des variations dans les interactions R– O et Fe– O qui peuvent être observées avec des variations de la taille des ions R ainsi qu'une distorsion de l'octaèdre d'oxygène, qui affecte finalement la température de Néel antiferromagnétique. La température de transition antiferromagnétique diminue avec la diminution de $r_{\text{R}^{3+}}$. Où LaFeO_3 possède une température de Néel de 740K, la plus haute de la famille des ortho ferrites [6, 7].

le ferrite de lanthane LaFeO_3 Comme un important matériau fonctionnel, LaFeO_3 avec une structure de pérovskite type ABO_3 typique a de nombreux champs d'application, tels que oxydation catalytique, états de surface électroniques et ces caractères sensibles au gaz [8, 9] de structure pérovskite de type ABO_3 .

V – 2. Structure cristallographique

Le matériau LaFeO_3 se cristallise dans les conditions ambiantes dans la structure orthorhombique [10]. Avec le groupe d'espace Pbnm (classé 62 dans le tableau international de

la cristallographie). Nous avons utilisé des constantes de réseau expérimentales à savoir $a = 5.552 \text{ \AA}$, $b = 5.563 \text{ \AA}$ et $c = 7.843 \text{ \AA}$ [11]. Les ions de Fe sont coordonnés à six anions d'oxygène, résultant en octaèdre FeO_6 partageant un coin. Les positions atomiques pour la distorsion de Pbnm sont détaillées dans le tableau V – 1, et à haute température la phase devient cubique [10], avec le groupe d'espace Pm-3m (classé 221 dans le tableau international de la cristallographie), $a = b = c = 3,89 \text{ \AA}$ [12].

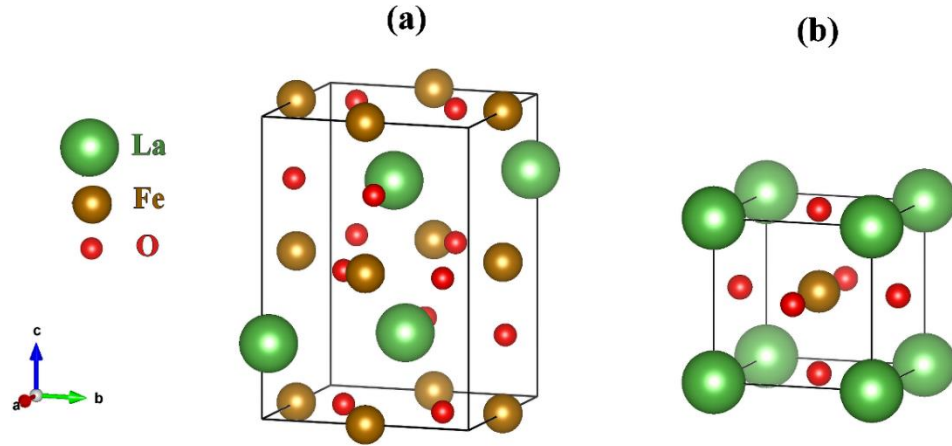


Figure V - 2. Structure cristalline du LaFeO_3 dans la phase a) orthorhombique et b) cubique.

Tableau V - 1. Positions atomiques de la structure orthorhombique et cubique du LaFeO_3

Atome	Orthorhombique				Cubique			
	site	x	y	z	Site	x	y	z
La	4c	0.993	0.0297	0.25	1a	0	0	0
Fe	4b	0	0.5	0	1b	0.5	0.5	0.5
O1	4c	0.719	0.302	0.029	3C	0.5	0.5	0
O2	8d	0.080	0.485	0.25				

V – 3. Détails de calcul

Pour ce matériau (LaFeO_3), les calculs ont été effectués selon la même méthode présentée dans les chapitres III et IV. Pour les différentes propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques dans les deux phases orthorhombique et cubique, nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée WC-GGA + U ($U = 6 \text{ eV}$ pour les états fortement corrélés $3d\text{-Fe}$) [13, 14] comparés au potentiel d'échange modifié de Becke – Johnson (TB-mBJ) .Nous avons également utilisé le code ABINIT (pseudo-potentiel) pour le calcul des propriétés mécanique.

La valeur de $R_{MT} * K_{max}$ a été prise égale à 7,0 et le nombre de k-points dans la première zone de Brillouin (BZ) est réalisé pour 160 k-points de $8 \times 8 \times 6$ mailles pour la phase orthorhombique et 64 k-points de $8 \times 8 \times 8$ mailles pour la phase cubique. La configuration électronique des éléments de composé LaFeO_3 et les rayons de muffin-tin illustrés dans le tableau V - 2.

Tableau V - 2. Les valeurs des RMT et La configuration électroniques pour chaque élément utilisé pendant nos calculs.

	Atome	LaFeO_3 Orthorhombique	LaFeO_3 Cubique	Configuration électronique
RMT (a.u)	La	2.0	2.2	[Xe] $5d^1 6s^2$
	Fe	1.8	1.8	[Ar] $3d^6 4s^2$
	O	1.5	1.4	[He] $2s^2 2p^4$

V – 4. Résultats et discussion

V - 4. 1. Propriétés structurales

La figure V - 3 montre les variations des énergies totales pour les trois configurations Ferromagnétique et Antiferromagnétique type A, C, G en fonction du volume, pour LaFeO_3 orthorhombique et cubique, par l'utilisation de l'approximation WC-GGA+U. L'étude des états magnétiques du composé LaFeO_3 pour les deux phases sont traités selon la même méthode présentée dans le chapitre IV.

D'après les résultats regroupés dans le tableau V - 3, nous pouvons conclure que le LaFeO_3 se stabilise dans la phase antiferromagnétique type G (GAFM) avec une basse valeur d'énergie ($E_0 = -79958,28545$). ($E_0 = -159916,68525$) pour O- LaFeO_3 et C- LaFeO_3 respectivement. Par conséquent, dans ce qui suit, nous allons déterminer les différentes propriétés de complexe dans la phase G-AFM.

Nous constatons d'après le tableau V - 4 que les paramètres de maille calculés pour le pérovskite LaFeO_3 dans les deux structures cubique et orthorhombique sont en bon accord avec l'expérimentale et on voit bien que la méthode GGA+U (FP-LAPW) surestime les paramètres a, b et c.

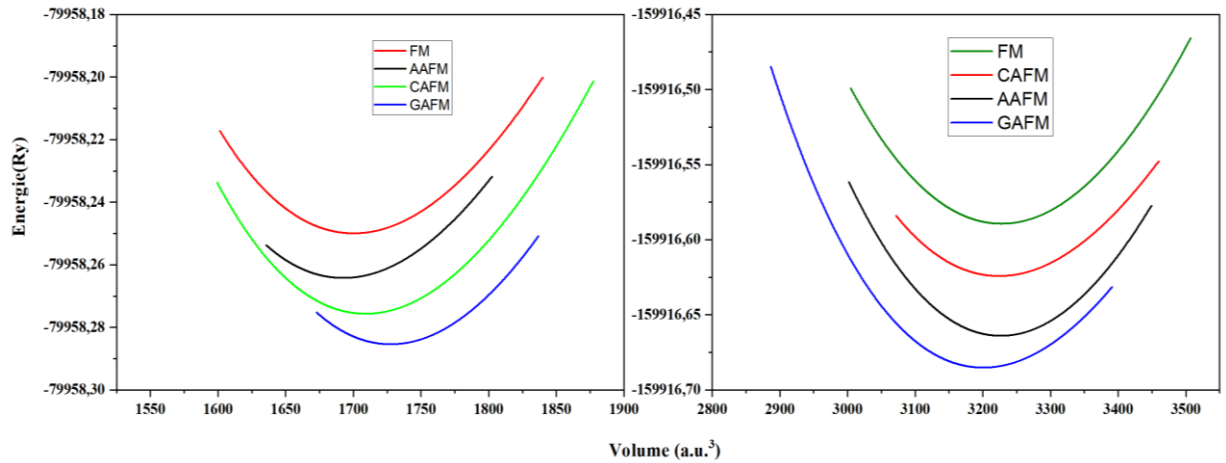


Figure V - 3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LaFeO_3 obtenue par l'approximation GGA+U (a) O- LaFeO_3 , (b) C- LaFeO_3 .

Tableau V - 3. Énergie totale (Ry) et volume (a.u.³) des différents états magnétiques (moment magnétique de l'atome de Fe en μ_B (magnéton de Bohr)).

	Config de Spin	Energie	Volume	$M_{\text{Fe}} (\mu_B)$
O-LaFeO_3	FM	-79958.26426	1692.47997	2.99
	A-AFM	-79958.24553	1701.30475	3.07
	C-AFM	-79958.27569	1709.01337	3.20
	G-AFM	-79958.28545	1727.53802	3.52
C-LaFeO_3	FM	-159916.58941	3227.52851	4.02
	A-AFM	-159916.66406	3226.48108	3.99
	C-AFM	-159916.62426	3223.94495	4.01
	G-AFM	-159916.68525	3200.46439	4.04
Ref	Exp [10]			4.20
	Cal [15]			4.042

Nous avons calculé les moments magnétiques existant dans les atomes de Fer, les résultats sont énumérés dans le tableau V - 3, en utilisant l'approximation WC- GGA+U.

Les résultats calculés pour les moments magnétiques de LaFeO_3 sont en bon accord avec le travail expérimental[10] et avec résultats théoriques rapporté par A. M. Cordi [15] .

Tableau V - 4. Paramètres du réseau, module de compression B sa dérivée B' pour LaFeO_3 (orthorhombique et cubique) dans les phases ferromagnétique et antiferromagnétique en utilisant l'approximation GGA+U.

	O- LaFeO_3					C- LaFeO_3				
	Exp [11]	GGA+U				Exp [12]	GGA+U			
		FM	C-AFM	A-AFM	G - AFM		FM	A-AFM	C-AFM	G-AFM
a	5.552	5.62	5.66	5.62	5.57	3.89	3.914	3.922	3.918	3.896
$\Delta a/a$ %		1.29	1.98	1.26	0.45		0.61	0.82	0.71	0.15
b	5.563	5.63	5.67	5.69	5.587					
$\Delta b/b$ %		1.2	1.97	2.28	0.44					
c	7.84	7.96	8.02	8.00	7.90					
$\Delta c/c$ %		1.49	2.25	2.00	0.74					
$\alpha = \beta = \gamma$	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
B		163.96	155.93	126.92	163.96		162.37	178.84	150	155.96
B'		4,27	4.32	2.54	4.27		1,73	2,29	5	5

Tableau V – 5. Les longueurs de liaison théoriques et expérimentales des O- LaFeO_3 et C- LaFeO_3 .

	O- LaFeO_3		C- LaFeO_3	
	Exp [11]	Calc	Exp [12]	Calc
$d_{\text{Fe-O}} \text{ \AA}$	(2x) 2.15083 (2x) 1.90050 (2x) 2.01831	(2x) 2.08629 (2x) 1.92326 (2x) 2.01216	(6x) 1.963	(6x) 1.94823
$d_{\text{La-O}} \text{ \AA}$	(2x) 2.43349 (2x) 2.76377 (2x) 2.48768 (2x) 2.64455	(2x) 2.69057 (2x) 2.75920 (2x) 2.57848 (2x) 2.38371	(12x) 2.7761	(12x) 2.75522

Les longueurs de liaisons des oxydes sont présentées dans les Tableau V - 5, il en résulte que pour la phase cubique, les longueurs de liaison Fe-O sont identiques, qui, ce n'est pas le cas pour la phase orthorhombique ; les liaisons Fe-O présentent trois valeurs différentes à cause du déplacement de l'atome du Fe suivant l'axe b et c. elles varient entre 1.9 Å et 2.08 Å.

V - 4. 2. Propriétés électroniques de l'oxyde LaFeO_3

Les propriétés électroniques comprenant la densité de charge, densité d'états partiels et total et la structure des bandes ont été calculés comme aux chapitres précédents par le code wien2k.

V - 4. 2. a. La structure de bande

Nous avons calculé les structures de bandes de pérovskite LaFeO_3 (cubique et orthorhombique) le long des axes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant

les approches GGA+U et TB-mBJ dans la phase G-AFM. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (V - 4 à V - 5) :

- Pour le composé LaFeO_3 orthorhombique, le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point de symétrie U. Le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point de symétrie Γ . Par conséquent, LaFeO_3 orthorhombique possède gap indirect. U- Γ
- Les structures de bandes du composé LaFeO_3 cubique obtenues par les approximations GGA+U et mBJ, présentent un gap direct où le minimum de la bande de valence coïncide avec le maximum de la bande de conduction en un point R ($R \rightarrow R$).

Les valeurs du gap énergétique, sont reportées dans le tableau V – 6 et sont comparées aux valeurs expérimentale et à d'autres résultats théoriques disponibles, mais en remarque après ces résultats que les valeurs du gap sont inférieures aux valeurs expérimentaux.

D'après les autres résultats, les valeurs du gap augmentent lorsqu'en augmente les valeurs du paramètre Hubbard U de 3 eV à 6 eV, En comparant avec l'expérience, un U de 6 eV est identifié comme étant le plus précis pour LaFeO_3 ,

Nous remarquons que la TB -mBJ a bien évalué les gaps mais la GGA+U révèle des gaps beaucoup plus importants, car elle élargit la bande interdite en faisant l'apparition d'un gap trop large.

D'autre part, on note que les structures des bandes qui sont obtenues par GGA+U et TB-mBJ ont les mêmes topologies avec des décalages seulement entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sans aucun changement de la nature des gaps d'énergie.

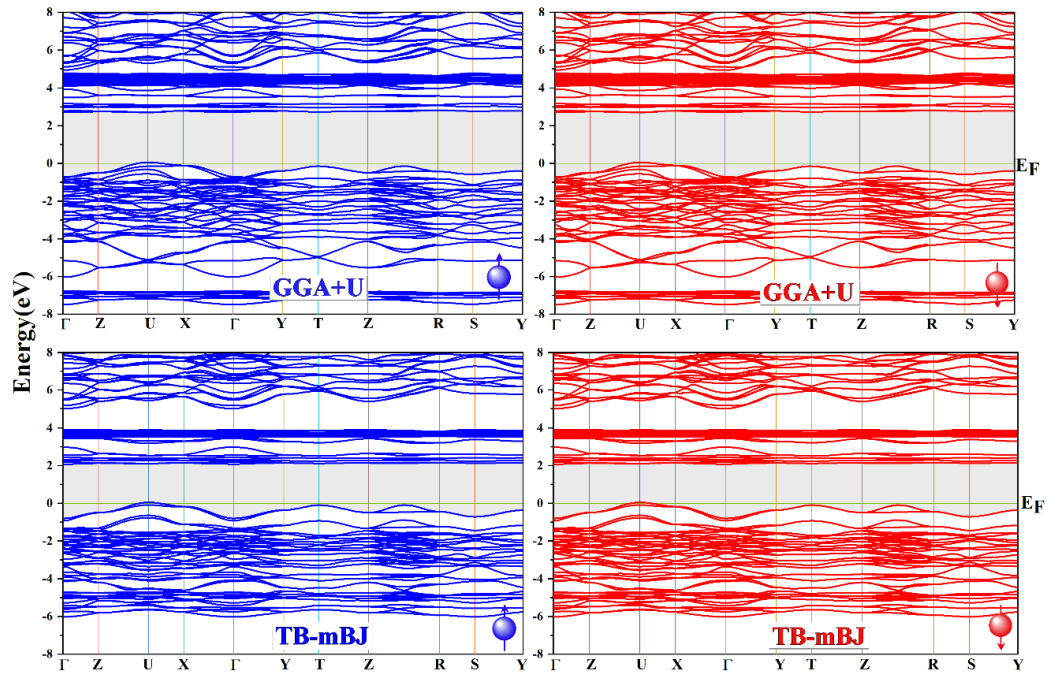


Figure V – 4. La structure des bandes du composé O- LaFeO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ

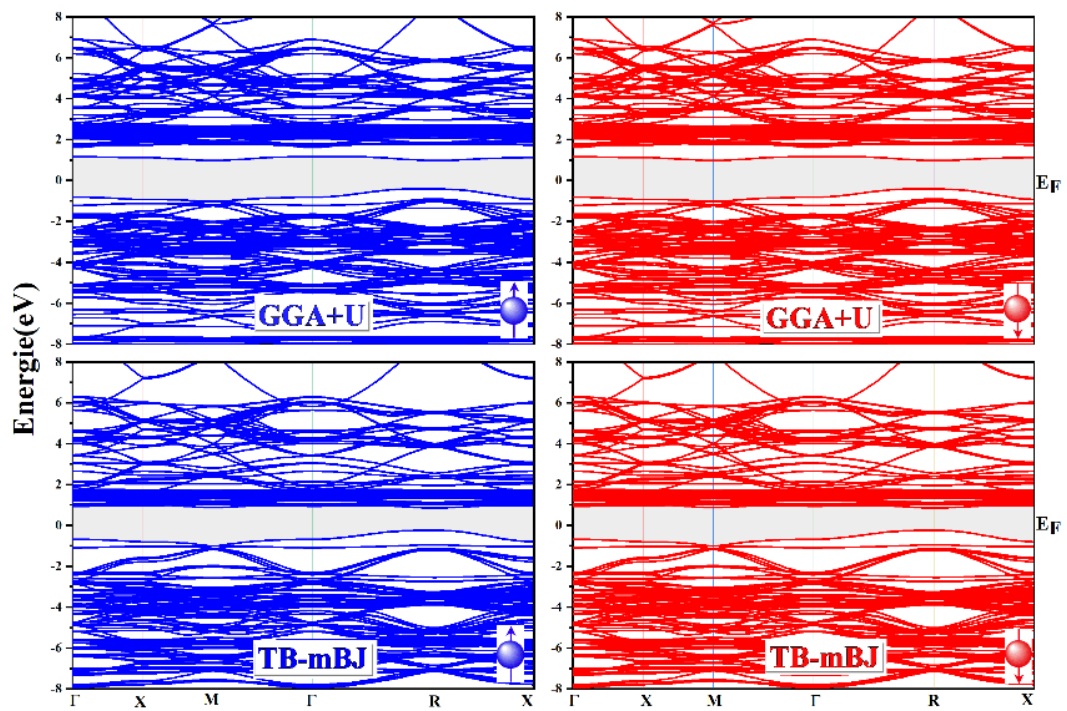


Figure V – 5. La structure des bandes du composé C- LaFeO_3 en utilisant : GGA+U et TB-mBJ

Tableau V - 6. L'Energie de gap (E_g) du pérovskite LaFeO_3 en utilisant GGA+U and TB-mBJ.

		O-LaFeO ₃		C-LaFeO ₃	
Exp.		2.1 [10, 16] 2.7 [17, 18]			
Notre Cal.	GGA+U [6 eV]	2.63	(Γ-U)	1.35	(R-R)
	TB-mBJ	2.09	(Γ-U)	1.07	(R-R)
Cal.	U = 3 eV [15]	1.92			
	U = 5 eV [19]	2.1			
	U = 6 eV [20]	2.7			

V - 4. 2. b. Densité d'états (DOS)

Les figures (V - 6 et V - 7) illustrent les densités d'états totales et partielles d'oxyde pérovskite LaFeO_3 cubique et orthorhombique obtenues par la GGA+U et TB-mBJ. Pour les deux pérovskites considérés O- LaFeO_3 et C- LaFeO_3 , on observe que ces deux matériaux présentent un comportement semi-conducteur avec des valeurs différent d'énergie de gap relatif a la méthode utilisé GGA+U et TB-mBJ.

À partir de la Figure V - 6 :

Nous pouvons distinguer, à partir des bandes de valences et de conduction nous avons quatre régions :

- 1 régions entre (-7.5 eV et -6.5 eV) est dominée par une forte contribution de l'orbitales d du Fe avec une contribution relativement faible de l'orbitale p du O.
- 2^{ème} régions entre (-6 eV et 0 eV) est contribué principalement par l'état p du O avec l'orbitale d du Fe et une faible contribution de l'orbitale d et f du La.
- 3^{ème} régions entre (2 eV et 4.5 eV) provient de l'état f du La avec l'orbitale d du Fe et une faible contribution de l'orbitale p du O.
- 4^{ème} régions entre (5 eV et 8 eV) est due principalement à l'état d de La avec une contribution faible de l'orbitale p du O.

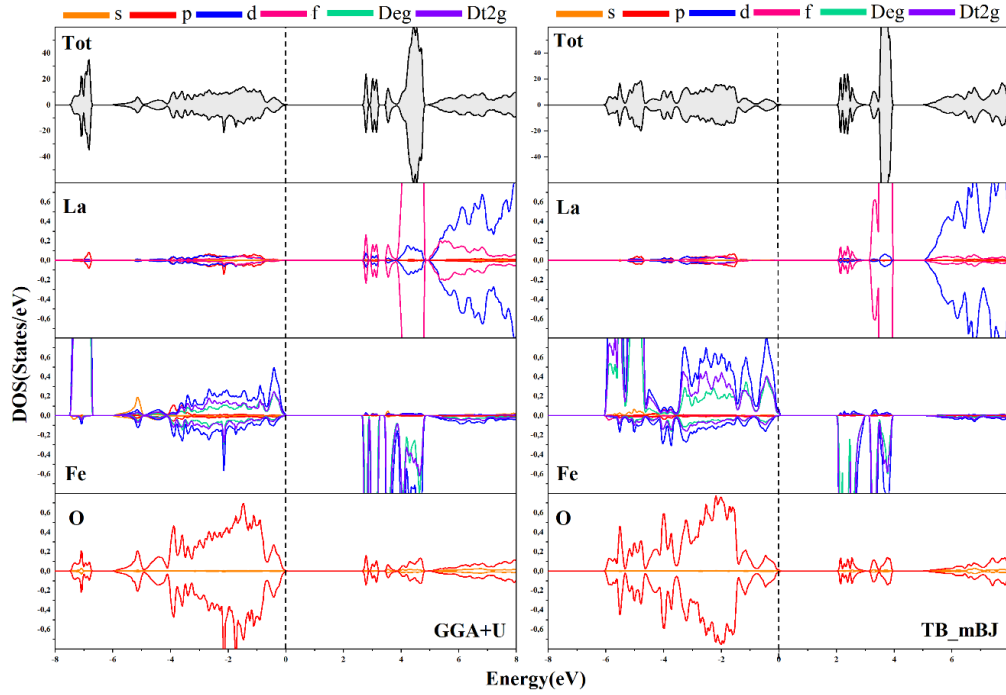


Figure V - 6. La densité d'états total et partiel du O- LaFeO_3 .

La Figure V - 7, représente la densité d'états totale et partielle de C- LaFeO_3 calculée par GGA+U et TB-mBJ : une bande de valence avec une bande de conduction est divisée en 2 régions. À partir de la Figure :

- 1^{ère} régions entre (-8 eV et 0 eV) est dominée par une forte contribution de l'orbitales d du Fe avec une contribution relativement faible de l'orbitale p du O.
- 2^{ème} régions entre (1.2 eV et 3 eV) elle est composée principalement des états f du La avec l'orbitale d du Fe et une faible contribution de l'orbitale p et d du O.
- 3^{ème} régions entre (3 eV et 7 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale d du La avec l'orbitale d du Fe.

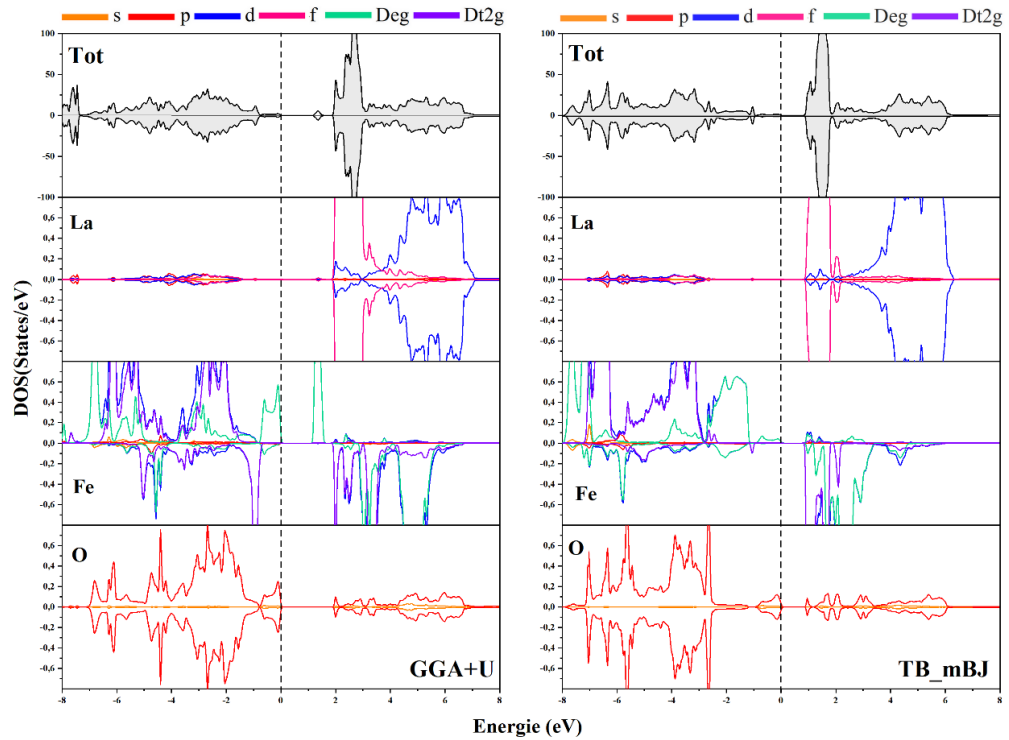


Figure V - 7. La densité d'états total et partial du C- LaFeO_3 .

V - 4. 2. c. Densités de charge

Nous avons calculé la distribution de la densité de charge des composés antiferromagnétique de type-G LaFeO_3 (Figure V – 8) en utilisant respectivement les approximations GGA+U, afin de visualiser la nature des liaisons chimiques reliant les atomes.

Figure V – 8 montrent que la liaison La-O est de nature ionique car il n'y a pas d'électrons en commun entre ces atomes. La liaison Fe-O est un caractère covalent car elle est des distributions d'électrons qui se chevauchent entre eux.

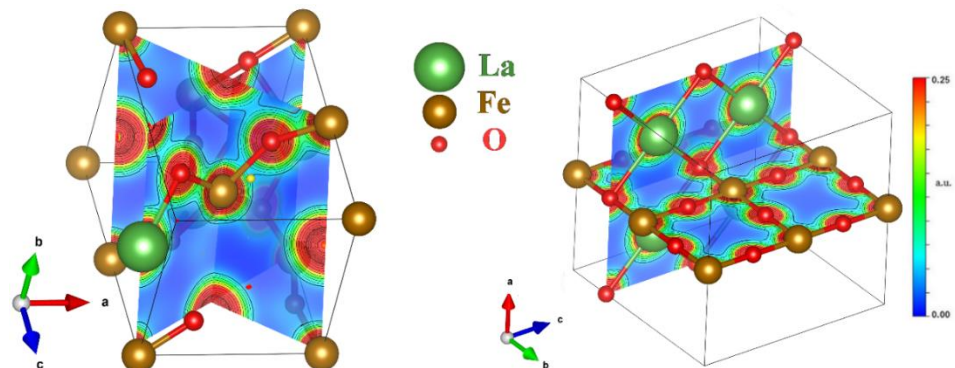


Figure V – 8 . La densité électronique du composé LaFeO_3 obtenu par l'approche GGA+U.

V - 4. 3. Propriétés optiques

Les calculs que nous avons effectués pour déterminer les propriétés optiques du composé LaFeO_3 dans la phase orthorhombique et cubique sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Nous avons utilisés une K-mesh plus dense de 2000 k-points dans la première zone irréductible de Brillouin, sur un intervalle d'énergie entre 0 et 35 eV pour le calcul.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est représentée sur la Figure V - 9, le seuil d'énergie de la fonction diélectrique est à 2.01 eV et 1.09 eV pour O- LaFeO_3 et C- LaFeO_3 respectivement. C'est exactement la valeur du gap de structure de bande calculée avec TB-mBJ. D'après cette figure, On observe qu'il existe de forts pics d'absorption dans l'intervalle d'énergie de 3-10.5 eV, ces pics reflètent certaines transitions entre différentes orbitales. Et on peut reconnaître que les pics autour de 3.6-5.7 eV sont principalement dus aux transitions des bandes de valence (Fe-d, O-p) aux bandes de conduction (Fe-d, La-f).

Les valeurs de La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ suivant les directions cristallographiques [100] [010] et [001] obtenue à partir de la partie réelle sont regroupées dans le Tableau V - 7. À partir de la limite de fréquence zéro, la constante diélectrique commence à accroître pour atteindre la valeur maximale de 11.9 eV et 8.09 eV pour O- LaFeO_3 et C- LaFeO_3 respectivement.

Après cela, il décroît progressivement jusqu'à la valeur de zéro puis devient négatif dans d'autres intervalles d'énergies (9.39 à 12.05 eV) et (21.50 à 35.52 eV) pour O- LaFeO_3 , (8.58 à 11.62 eV) et (21.48 à 30.89 eV) pour C- LaFeO_3 , ceci montre que dans ces régions d'énergie, les ondes électromagnétiques incidentes sont principalement dispersées par ce composé [21]. Par conséquent, notre matériau présente un comportement métallique et peut être utilisé à des fins de protection contre les radiations dans cette gamme d'énergie.

Le coefficient d'absorption de LaFeO_3 est présenté à la Figure V – 10 Le premier point critique apparait à 2.1 eV et 1.7 eV (O- LaFeO_3 et C- LaFeO_3) qui est associé à la bande direct (E_g). Le maximum d'absorption de C- LaFeO_3 , qui se produit à une valeur de $444.81 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 22.61 eV. Et pour O- LaFeO_3 , le coefficient d'absorption enregistre ses valeurs maximales et $511.37 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 22.72 eV, $497.88 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 22.25 eV et $523.63 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 22.47 eV, pour les directions cristallographiques [100] [010] et [001] respectivement.

Ces composés ont donc une absorbance maximale dans l'ultra-violet et par conséquent ils sont des dispositifs puissants dans l'exploitation comme capteurs.

On a pu constater aussi que notre matériau est totalement transparent dans la gamme [0 à 2.1 eV] et [0 à 1.7 eV] pour O- LaFeO_3 et C- LaFeO_3 respectivement, ne peut pas absorber la lumière en dessous des valeurs du gap de bande d'énergie. Alors qu'au-delà de cette valeur, son absorption croît rapidement.

Sur Figure V - 10, on peut lire les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ atteint la valeur 2.49 pour C- LaCrO_3 . Pour O- LaCrO_3 a donné les valeurs : 2.78 eV pour [100], 2.73 eV pour [010] et pour [001], respectivement. A partir de la partie réelle de la fonction diélectrique, on peut aussi obtenir la valeur de l'indice de réfraction statique en utilisant la relation.

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est représentée sur la Figure V – 10, On observe dans la gamme d'énergie 31.9-39.6 eV que la perte d'énergie est maximale, où il y a un pic à 36.17 eV et 32.57 eV pour O- LaFeO_3 et C- LaFeO_3 , respectivement. Ces pics dans le spectre de perte d'énergie correspondent à la résonance du plasma.

Dans la même figure, nous avons tracé la réflectivité de LaFeO_3 orthorhombique et cubique, la valeur de réflectivité à fréquence zéro est de 21% et 18 % pour C- LaFeO_3 et O- LaFeO_3 , respectivement. La plus grande réflectivité est enregistrée pour avec une valeur de 69.82 % à l'énergie 62.03 eV et % à l'énergie 22.92 eV pour O- LaFeO_3 et C- LaFeO_3 respectivement ce qui correspond au rayonnement ultraviolet.

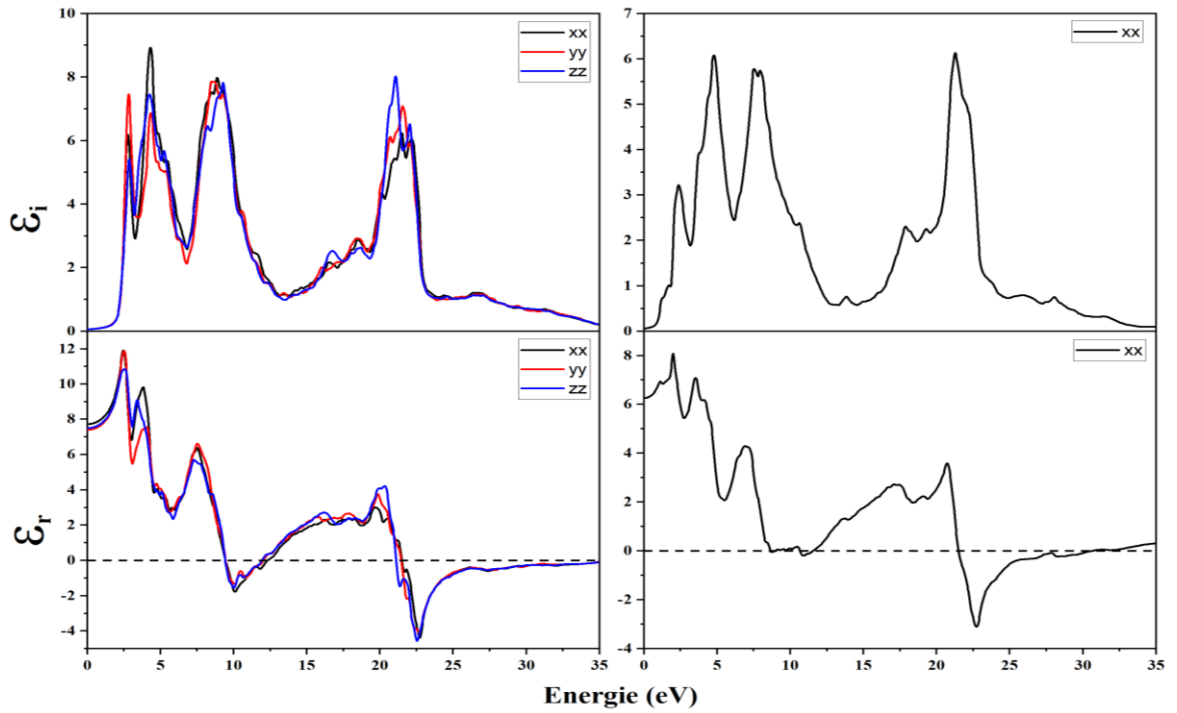


Figure V - 9. Parties imaginaire $\varepsilon_i(\omega)$ et réelle $\varepsilon_r(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le composé LaFeO_3 .

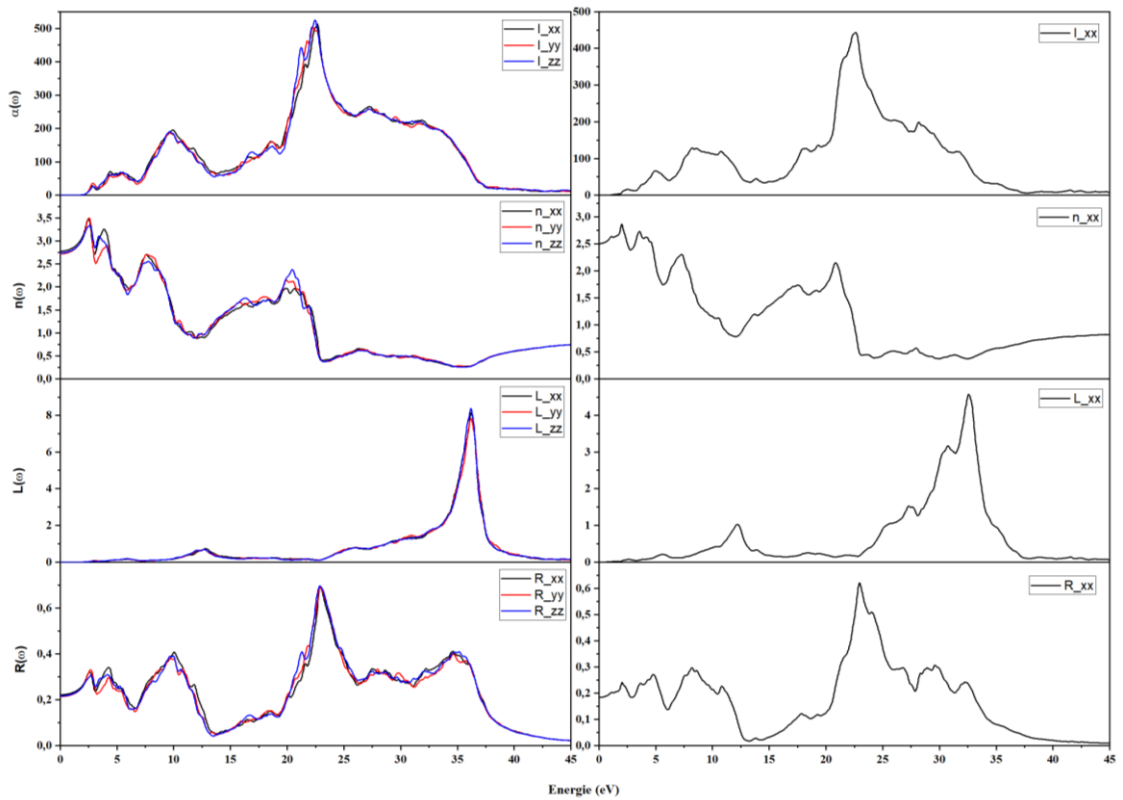


Figure V - 10. Propriétés optiques calculées pour LaFeO_3 en fonction de l'énergie du photon incident (eV) : coefficient d'absorption α ($10^4/\text{cm}$), réflectivité R , perte d'énergie L et indice de réfraction n .

Tableau V - 7. Propriétés optiques calculées de O- LaFeO_3 et C- LaFeO_3 .

	Constant diélectrique $\epsilon_r(0)$	Index de réfractivité $n(0)$	Réflectance Statique R (0) %	Coefficient D'absorption Maximal $\alpha_{\text{MAX}} (10^4/\text{cm})$
C-LaFeO_3	6.24	2.49	0.18	444.81
O-LaFeO_3	$\epsilon_{xx} = 7.72$ $\epsilon_{yy} = 7.40$ $\epsilon_{zz} = 7.50$	$n_{xx} = 2.78$ $n_{yy} = 2.73$ $n_{zz} = 2.73$	$R_{xx} = 0.22$ $R_{yy} = 0.21$ $R_{zz} = 0.21$	$\alpha_{xx} = 511.37$ $\alpha_{yy} = 497.88$ $\alpha_{zz} = 523.63$

V - 4. 4. Propriétés élastiques de LaFeO_3

V - 4. 4. a. Les constantes élastiques de LaFeO_3

On a mené le calcul des propriétés mécaniques, comme aux chapitres précédents, on utilise toujours le code ABINIT. Les paramètres de maille a, b et c , calculés par l'approximation LDA+U sont rapportés dans le tableau V - 8, on remarque que les valeurs de a, b et c sont sous-estimé par la LDA+U pour les deux phases de LaFeO_3

Tableau V - 8. Paramètres de maille de LaFeO_3 (orthorhombique et cubique), obtenus par l'approximation LDA+U.

	O- LaFeO_3		C- LaFeO_3	
	Exp [11]	LDA+U	Exp [12]	LDA+U
a (Å)	5.552	5.2917	3.89	3.7042
$\Delta a/a$ (%)	-4.6		-4.77	
b (Å)	5.563	5.5323	-	-
$\Delta b/b$ (%)	-0.5		-	-
c (Å)	7.843	7.8236	-	-
$\Delta c/c$ (%)	-0.24		-	-

Tableau V - 9. Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) du matériau LaFeO_3

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
O- LaFeO_3	258.72	103.9	136.93	218.62	107.49	248.63	95.09	85.92	63.93
Ref [22]	278.0	113.5	119.2	224.6	105.1	256.	94.4	84.5	72.4
C- LaFeO_3	297.52	120.3	-	-	-	-	79.078	-	-

Les valeurs des coefficients élastiques obtenus sont regroupées dans le tableau V - 9. On remarque que les conditions de stabilité mécanique sont vérifiées pour les deux systèmes. Maintenant on peut calculer les différentes propriétés mécaniques.

Il peut être montré à partir de ce tableau que les coefficients élastiques de O- LaFeO_3 sont en bon accord avec les autres résultats théoriques correspondants.

Pour la phase orthorhombique, on remarque que les constantes de compression C_{11} et C_{33} sont plus importantes que ceux du cisaillement C_{44} et C_{66} . Le C_{11} est plus important que le C_{33} , ce qui implique une résistance à la compressibilité le long de l'axe a (b) plus importante que celle le long de l'axe c.

Pour C- LaFeO_3 Il n'y a pas dans la littérature de valeurs théoriques des constantes élastiques pour ce matériau. La valeur élevée de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , indique que ce matériau est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation par cisaillement.

V - 4. b. Autres propriétés mécaniques

Les autres propriétés mécaniques sont aussi calculées dans les trois approximations de Voigt[23] de Reuss [24] et de Hill [25]. Le tableau V – 10 résume les résultats obtenus pour le module de compression, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson et le rapport B/G pour les deux phases de LaFeO_3 .

À partir ces résultats, on tire les constatations suivantes :

- Les valeurs des modules de compression B Les modules de cisaillement G et les modules de Young E accroissent dans l'ordre suivant : C- $\text{LaFeO}_3 >$ O- LaFeO_3 .
- On remarque que la valeur de B/G est supérieure à 1.75 alors le composé O- LaFeO_3 est ductile dans les deux phases orthorhombique et cubique.
- Nos valeurs obtenues pour le coefficient de Poisson sont 0.29 et 0.30, ce qui signifie que notre matériau LaFeO_3 dans ses deux phases se trouvent avec un caractère ionique.
- Les valeurs de σ et de B/G sont élevées dans les structures de faible symétrie pour une même structure atomique.

Tableau V - 10. Module de compression B (GPa), modules de cisaillements G_V , G_R et G_H (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de poisson σ , et le rapport B/G .

	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	σ	B/G
O-LaFeO₃ Ref [22]	158.07	155.65	156.98	74.165	71.40	72.58	189.1	0.30	2.16
	159.3	157.5	158.4	78.3	76.9	77.6	200.1	0.289	2.04
C-LaFeO₃			179.37	82.88	82.63	82.98	215.19	0.29	2.15

V - 4. 4. c. Anisotropie élastique

Les différents facteurs d'anisotropie élastiques calculés pour notre composé dans les deux phases sont énumérés dans le tableau V - 11 D'après ces résultats on remarque que tous les facteurs d'anisotropie élastiques A_2 , A_1 , A_{comp} et A_{shear} , sont différents de 1, et le facteur universel A_U différent de zéro, ce qui suggère que notre composé est anisotrope.

Tableau V - 11. Anisotropie élastique A_1 , A_2 , A_3 , A^U , A_B and A_G de LaFeO_3

	A_1	A_2	A_3	A^U	A_B	A_G
O-LaFeO₃ Ref [22]	1.62	1.36	0.95	0.21	0.0077	0.019
	1.277	1.250	1.051	-	-	-
C-LaFeO₃	0.89	-	-	-	-	0.018

Les figures V - 11 ci-dessous représente le module de compression B et le module de Young E en 2 dimensions (2D) et en 3 dimensions (3D) pour le composé LaFeO_3 dans les deux phases.

D'une première exploitation, les surfaces ne sont pas sphériques. Elles présentent des déviations notables de la sphéricité ce qui signifie que nos matériaux sont bien anisotropes

D'après les figures d'illustrations en dessus, On remarque que le LaFeO_3 dans la phase orthorhombique présente une anisotropie selon les trois axes x , y , z plus grande à celle qui est présenté par la phase cubique.

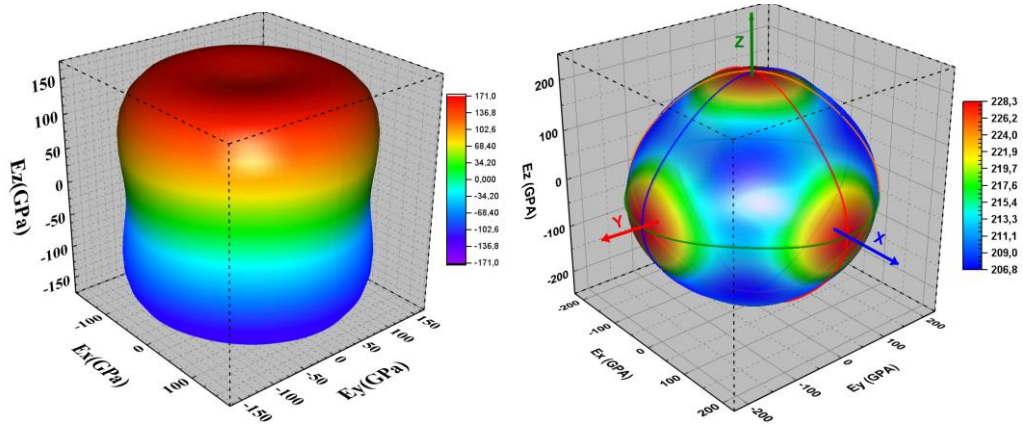


Figure V - 11. Module de Young E de O- LaFeO_3 (a) et C- LaCrO_3 (b).

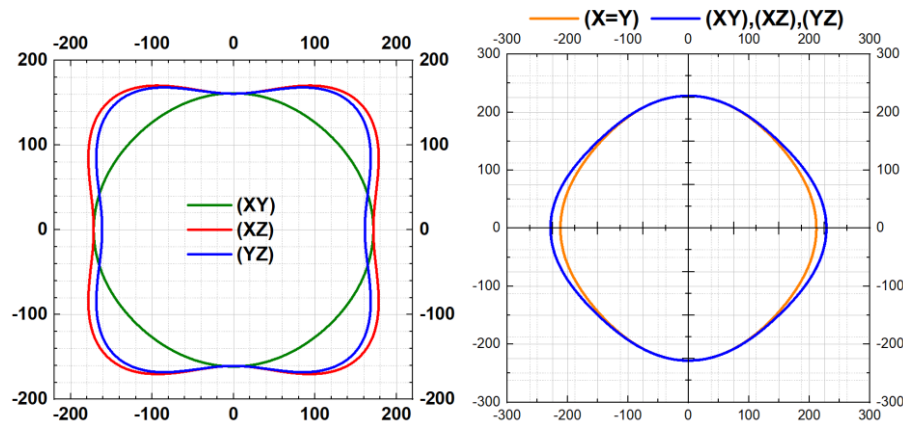


Figure V - 12. Module de Young E de O- LaFeO_3 (a) et C- LaFeO_3 (b).

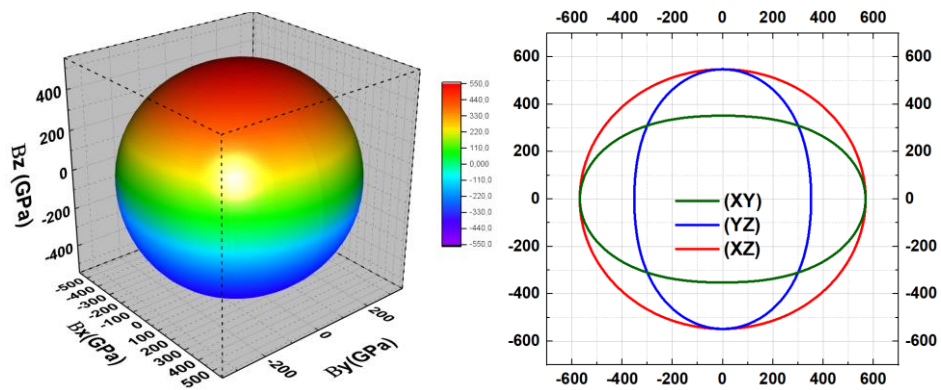


Figure V - 13. Module de compression B de O- LaFeO_3 .

V - 4. 4. d. Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye

Les valeurs de la température de Debye θ_D et vitesses d'ondes de LaFeO_3 dans les deux phases sont récapitulés dans le Tableau V- 12.

D'après les résultats, on constate que les deux phases présentent des températures de Debye élevées, ce qui indique qu'ils peuvent présenter des conductivités thermiques importantes. La valeur de θ_D décroît comme suit $\text{C-LaFeO}_3 > \text{O-LaFeO}_3$, on peut prédire que le cubique conduit mieux la chaleur qu'orthorhombique.

Il peut être montré à partir de ce tableau que Les valeurs de V_m , V_l , V_t de O-LaFeO_3 sont en bon accord avec les résultats théorique correspondants.

Tableau V- 12. La densité ρ (g/cm^3), La vitesse du son longitudinale v_l (m/s) transversale (m/s) et moyenne v_m (m/s) et température de Debye θ_D en (K) du matériau LaFeO_3

	ρ	v_l	V_T	v_m	θ_D
O-LaFeO₃	6.6520	6178.21777	3307.88795	3694.40072	478.86801
Ref [22]		6398	3483	3885	
C-LaFeO₃	6.66125	6594.92518	3524.80421	3937.15414	510.57014

V - 5. Conclusion

Ce chapitre a présenté une étude ab-initio des propriétés structurales, électronique, magnétique, optiques et mécanique du LaFeO_3 dans les deux phases orthorhombique et cubique. D'après cette étude, on peut conclure les points suivants :

Les résultats de calculs montrent que le O-LaFeO_3 et C-LaFeO_3 plus stables dans la phase antiferromagnétique (GAFM). Electroniquement, le O-LaFeO_3 possède un gap indirect de 2.63 eV calculés avec GGA+U (U=6 eV), qui est en bon accord avec la valeur expérimentale. Ces composés sont prévus pour être des matériaux semi-conducteurs avec une mixture ionique-covalent des liaisons chimiques.

Les propriétés optiques de ces composés sont également calculées. La bande interdite directe et l'absorption élevée de ces composés dans la gamme d'énergie ultraviolette.

Les constants élastiques calculés, indique que ce matériau stable mécaniquement dans les deux phases. Le rapport calculé de B/G pour les deux phases est plus supérieur à la valeur critique (1.75), donc, leurs propriétés mécaniques sont identiques à celle d'un matériau ductile.

Les facteurs d'anisotropie élastique (A) calculés nous permettent de trouver que les ces deux matériaux sont légèrement anisotropes.

Références

- [1] A. Lindstedt, D. Strömberg, and M. Milh, "High-temperature catalytic reduction of nitrogen monoxide by carbon monoxide and hydrogen over $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ perovskites (M= Fe, Co) during reducing and oxidising conditions," *Applied Catalysis A: General*, 116(1-2), pp. 109-126, 1994.
- [2] T. Arakawa, H. Kurachi, and J. Shiokawa, "Physicochemical properties of rare earth perovskite oxides used as gas sensor material," *Journal of materials science*, 20(4), pp. 1207-1210, 1985.
- [3] E. Maguire, B. Gharbage, F. Marques, and J. Labrincha, "Cathode materials for intermediate temperature SOFCs," *Solid State Ionics*, 127(3-4), pp. 329-335, 2000.
- [4] Z. Jing-Li, L. Yue-Dong, W. Guo-Biao, L. Biao-Rong, "Electrical conduction of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ceramics under different relative humidities," *Sensors and Actuators A: Physical*, 29(1), pp. 43-47, 1991.
- [5] E. Haye, "Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane LaFeO_3 élaborés par pulvérisation cathodique magnétron," Thèse de doctorat. Université de Lorraine, 2016.
- [6] J. Goodenough, "Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites," *Reports on Progress in Physics*, 67(11), p. 1915, 2004.
- [7] J. Seo, E. Fullerton, F. Nolting, A. Scholl, J. Fompeyrine, and J. Locquet, "Antiferromagnetic LaFeO_3 thin films and their effect on exchange bias," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(26), p. 264014, 2008.
- [8] P. Ciambelli *et al.*, " AFeO_3 (A= La, Nd, Sm) and $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties," *Applied Catalysis B: Environmental*, 29(4), pp. 239-250, 2001.
- [9] K. Li, D. Wang, F. Wu, T. Xie, T. Li, and physics, "Surface electronic states and photovoltage gas-sensitive characters of nanocrystalline LaFeO_3 ," *Materials chemistry and physics*, 64(3), pp. 269-272, 2000.
- [10] W. Koehler, E. Wollan, "Neutron-diffraction study of the magnetic properties of perovskite-like compounds LaBO_3 ," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2(2), pp. 100-106, 1957.
- [11] L. Sangaletti, L. Depero, B. Allieri, P. Nunziante, and E. Traversa, "An X-ray study of the trimetallic $\text{La}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$ orthoferrites," *Journal of the European Ceramic Society*, 21(6), pp. 719-726, 2001.
- [12] S. Naray-Szabo, "Die Strukturen von Verbindungen ABO_3 , „Schwesterstrukturen.“," *Die Naturwissenschaften, Die Naturwissenschaften*, 31(39-40), pp. 466-466, 1943.
- [13] D. Qian, B. Xu, H.-M. Cho, T. Hatsukade, K. J. Carroll, and Y. Meng, "Lithium lanthanum titanium oxides: a fast ionic conductive coating for lithium-ion battery cathodes," *Chemistry of Materials*, 24(14), pp. 2744-2751, 2012.

- [14] J. Hong, A. Stroppa, J. Íñiguez, S. Picozzi, and D. Vanderbilt, "Spin-phonon coupling effects in transition-metal perovskites: A DFT+ U and hybrid-functional study," *Physical Review B*, 85(5), p. 054417, 2012.
- [15] A. Cordi, "Atomic Ordering Effects on $(\text{LaCrO}_3)_n/(\text{LaFeO}_3)_n$ Perovskite Superlattices for Solar Absorption," Thèse de doctorat. Drexel University, 2014.
- [16] T. Arima, Y. Tokura, and J. Torrance, "Variation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides," *Physical Review B*, 48(23), p. 17006, 1993.
- [17] X.-D. Zhou *et al.*, "Structural and magnetic properties of $\text{La Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1.0$)," *Journal of applied physics*, 99(8), p. 08M918, 2006.
- [18] R. Köferstein, L. Jäger, and S. Ebbinghaus, "Magnetic and optical investigations on LaFeO_3 powders with different particle sizes and corresponding ceramics," *Solid State Ionics*, 249, pp. 1-5, 2013.
- [19] Z. Yang, Z. Huang, L. Ye, and X. Xie, "Influence of parameters U and J in the LSDA+U method on electronic structure of the perovskites LaMO_3 (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni)," *Physical Review B*, 60(23), p. 15674, 1999.
- [20] S. K. Abdel-Aal, A. Chanduvi, A. Rebaza, E. Atteia, and A. Shankar, "Magnetic and optical properties of perovskite-graphene nanocomposites LaFeO_3 -rGO: Experimental and DFT calculations," *Chemical Physics*, 538, p. 110874, 2020.
- [21] D. Penn, "Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors," *Physical Review*, 128(5), p. 2093, 1962.
- [22] G. Sürücü and A. Erkisi, "The investigation of electronic and thermo-elastic properties of lanthanum orthoferrite (LaFeO_3) perovskite," *Balk. Phys. Lett*, 25, pp. 1-19, 2017.
- [23] W. Voigt, "Lehrbuch der Kristallphysik, Verlag und Druck, Von BG Teubner," 1928.
- [24] A. Reuss, "Computation of the yield point of mixed crystals due to hiring for single crystals," *Math. Phys*, 9, pp. 49-58, 1929.
- [25] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), p. 349, 1952.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette thèse, nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et optiques des oxydes LaMnO_3 , LaCrO_3 et LaFeO_3 dans les trois phases cristallines, orthorhombique, cubique et rhomboédriques, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans le cadre des deux approximations ; l'approximation du gradient généralisé GGA+U et l'approche de Tran et Blaha (TB-mBJ).

Les propriétés mécaniques de pérovskites étudiées ont été calculées par la méthode des pseudo-potentiels (PW-PP) avec le code ABINIT.

D'après cette étude, on peut conclure les points suivants :

- En premier lieu et d'après l'étude structurale ; les résultats de nos calculs concernant les paramètres de maille, module de compressibilité et sa dérivée pour les trois oxydes pérovskites LaMnO_3 , LaCrO_3 et LaFeO_3 . Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les données expérimentales. Il est bien connu dans le cas général que la GGA surestime les paramètres structuraux, par contre l'approximation LDA que les sous-estime.
- Ce qui reflète la performance du deux codes de calcul Wien2k et ABINIT et montre aussi la fiabilité des calculs *ab initio*.
- Nous avons examiné la stabilité magnétique où nous avons pris en considération les trois états : ferromagnétiques (FM), et antiferromagnétique (AFM) type A, C et G pour chaque structure. Moyennant le calcul de l'énergie totale, on a trouvé que l'état la plus stable :
 - Pour le composé O- LaMnO_3 est l'état antiferromagnétique type A-AFM.
 - Pour les deux composés C- LaMnO_3 et R- LaMnO_3 est l'état ferromagnétique.
 - Tandis que les deux composés LaCrO_3 et LaFeO_3 dans les deux phases cristallines, orthorhombique et cubique est l'état antiferromagnétique type G-AFM.
- Les propriétés magnétiques de ces pérovskites montrent que le magnétisme prend son origine des métaux de transitions Mn, Cr et Fe.

Par la suite, nous avons déterminé les propriétés électroniques telles que la structure de bande la densité d'état (DOS) et les densités de charge

- Nos calculs de structures de bandes électroniques pour les trois composés, révèlent O- LaMnO_3 est semi-conducteur, C- LaMnO_3 et R- LaMnO_3 possèdent un caractère demi-métallique (HM) à l'état d'équilibre, la polarisation de spin étant à 100% au niveau de fermi. Les composés LaCrO_3 et LaFeO_3 présente un caractère semi-conducteur à large gap.

L'étude des propriétés électroniques par les deux approches GGA+U et TB-mBJ nous ont donné des résultats similaires à l'exception de la valeur du gap énergétique. Il a été constaté que les deux potentiels d'échange (GGA + U et TB-mBJ) fournissent une meilleure description des propriétés électroniques des composés.

La densité de charge calculée par l'approche GGA+U a montré la présence de 2 types de liaisons chimiques qui dominent les trois oxydes LaMnO_3 , LaCrO_3 et LaFeO_3 dans les deux phases cristallines : la liaison La-O de nature ionique et les liaisons Mn-O, Cr-O et Fe-O de caractère covalent.

- Les propriétés optiques de ces composés comme les parties réelles et imaginaires des fonctions diélectriques, des indices de réfraction, la réflectivité et les coefficients d'absorption sont également calculés. La bande interdite directe et l'absorption élevée de ces composés dans la gamme d'énergie ultraviolette permettent à ces pérovskites d'être utilisées dans des dispositifs optiques et optoélectroniques fonctionnant dans cette gamme du spectre énergétique.
- Les constantes élastiques et d'autres grandeurs apparentées telles que le module de Young, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson, le facteur d'anisotropie, les vitesses du son et la température de Debye ont été calculées et estimées dans le présent travail. L'étude des propriétés élastiques nous a permis de conclure que les trois composés sont caractérisés par une légère anisotropie. En plus, les valeurs des constantes élastiques monocristallines, calculées à 0 GPa avec la LDA+U obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, indiquant ainsi la stabilité mécanique de ces composés.
- Le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques monocristallines C_{ij} est en parfait accord avec celui estimé par l'ajustement EOS. Ce résultat montre la stabilité de nos calculs.
- En calculant les rapports B/G et en se basant sur la suggestion de Pugh, on a montré que Ces matériaux sont classés comme des matériaux ductiles.
- Les valeurs obtenues pour le coefficient de Poisson ont révélé la présence de la liaison ionique ce qu'est en accord avec les résultats extraits de l'étude de la structure électronique de ces systèmes.
- La représentation en trois dimensions du module de Young présente une forte anisotropie. D'après les valeurs du module de Young, les composées étudiées présentent une rigidité considérable.

Les perspectives de ce travail sont multiples et variées :

- On peut envisager à court terme, de compléter cette investigation par l'étude d'autres propriétés telles que les propriétés thermoélectriques.
- On va étudier aussi la dispersion des phonons afin de voir le signe des fréquences et en déduire par la suite le domaine de stabilité d'oxydes pérovskites à base de lanthane LaMO_3 (Où $M = \text{Mn}, \text{Cr}$ et Fe).

Nous pouvons appliquer la même étude en changeant le cation M avec d'autres métaux de transition (Co et Ni) et nous étudierons également l'effet du dopage sur les propriétés physiques de ces composés et étudierons les résultats qui peuvent être obtenus.

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

PUBLICATIONS INTERNATIONALES

- Structural, electronic, magnetic and mechanical properties of three LaMnO_3 phases: Theoretical investigations
I. Koriba, B. Lagoun, A. Guibadj, S. Belhadj, A. Ameer, A. Cheriet.
Journal of Computational Condensed Matter
- Phase stability, mechanical and optoelectronic properties of lanthanum chromite-based perovskite oxide
I. Koriba, B. Lagoun, A. Cheriet, A. Guibadj, S. Belhadj, A. Ameer, L. Aissani, A. Alhussein. *Journal of Applied Physics A*
- First principles investigations of the structural, electronic, mechanical, linear and non linear optical properties of RbIO_2F_2
A. Ameer, B. Lagoun, O. Sadouki, F. Labani, A. Guibadj, S. Belhadj, **I. Koriba**. *Journal of Physica B: Physics of Condensed Matter*.

COMMUNICATIONS NATIONALS

- **Calcul des propriétés structurales, électronique, et magnétique du composé LaMnO_3**
I. Koriba, S. Khenchoul, A. Guibadj, S. Belhadj
La 1^{er} Journée Nationale En Energies Renouvelables Et Matériaux Avancés JNERMA- 13/11/2018, Oum el bouaghi, Algeria.
- **Etude ab_initio des propriétés du composé BKT.**
I. Koriba, A. Horimek, B. Lagoun, A. Guibadj, A. Ameer.
Conférence Nationale en Physique Appliquée (CNPA-19) 03 /11/2019, Laghouat, Algeria.
- **Etude ab_initio des propriétés du composé Zn_{1-x}Co ($x=0$ et 0.5)**
A. Ameer, S. Kouider, B. Lagoun, A. Guibadj, **I. Koriba**.
Conférence Nationale en Physique Appliquée (CNPA-1903 /11/2019, Laghouat, Algeria.

COMMUNICATIONS INTERNATIONALS

- **Structural, Electronic and Optical Properties of the $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ Compound; First Principles Investigation.**

I. Koriba, B. Lagoun, A. Ameer, A. Guibadj, S. Belhadj, S. Kenchoul, A. Cheriet.

13^{èmes} Journées internationales de Chimie Théorique et Computationnelle
- 13JCTC 02/02/2020, Biskra, Algeria

- **Structural, Electronic and Magnetic Properties of the LaMnO_3 Compound First Principles Investigation.**

I. Koriba, B. Lagoun, A. Ameer, A. Guibadj, S. Belhadj, A. Cheriet, S. Khenchoul.

XIII^{èmes} Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux JMSM'2020 09
– 11/03/2020, Oran, Algérie.

- **Investigation of the structural, magnetic and electronic properties of LaFeO_3 perovskite.**

I. Koriba, A. Cheriet, S. Kamal, B. Lagoun, A. Guibadj.

1st International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'21, (Virtual conference) 21-22/04/2021, Ouargla, ALGERIA

- **Calcul avec le potentiel TB-mbj des propriétés structurales et électroniques du composé CsIO_3**

A. Ameer, B. Lagoun, A. Guibadj, **I. Koriba**, H. Lidijici, H. Khemakhem.
Journées Franco-Maghrébines de spectroscopie vibrationnelle IR et Raman 19 au 20 Novembre 2018, à Hammamet.

Résumé : Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, optoélectroniques, magnétiques des trois pérovskites LaMnO_3 , LaCrO_3 et LaFeO_3 en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par différentes approximations WC-GGA+U et TB-mBJ. Les résultats obtenus ont montré que le composé LaMnO_3 cubique et rhomboédrique sont stables dans la phase ferromagnétique (FM) pour le LaMnO_3 orthorhombique est l'état antiferromagnétique type AAFM. Tandis que les composées LaCrO_3 et LaFeO_3 dans les deux phases cristallines orthorhombique et cubique sont stables dans la phase antiferromagnétique (GAFM). Pour les propriétés magnétiques le moment magnétique total a été principalement dû au moment magnétique du métal de transition X (Mn, Cr et Fe). Pour les propriétés électroniques nos résultats indiquent que C- LaMnO_3 et R- LaMnO_3 possèdent un caractère demi-métallique. Cependant, le O- LaMnO_3 a un caractère semi-conducteur. Les composés LaCrO_3 et LaFeO_3 présente un caractère semi-conducteur à large gap. De même, les propriétés optiques ont été déterminées seulement pour le LaCrO_3 et LaFeO_3 La nature de la bande interdite indirect et la puissance d'absorption élevée de ces composés dans la gamme d'énergie ultraviolette implique que cette pérovskite peut être utilisée dans des dispositifs optiques et optoélectroniques fonctionnant dans cette gamme du spectre. Enfin, à l'aide du pseudo potentiels (PP) tel qu'il est implémenté dans le code ABINIT, les constantes élastiques (C_{ij}), les modules d'élasticité polycristallin (B, G et E) le coefficient de poisson (ν), le facteur d'anisotropie (A) et le rapport B/G et la température de Debye ont été calculées. en résultent que les composés stables mécaniquement, anisotropes et ductiles.

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

Abstract: In this work we studied the structural, electronic, magnetic, and optical properties of the three perovskites LaMnO_3 , LaCrO_3 and LaFeO_3 using the linearized augmented plane wave method with a total potential (FP-LAPW) as part of the Functional density theory (DFT) implemented in the Wien2k code. The exchange and correlation potential was treated by different approximations WC-GGA+U and TB-mBJ. The results obtained showed that the C- LaMnO_3 and R- LaMnO_3 compounds are stable in the ferromagnetic phase (FM) while the O- LaMnO_3 is stable in the antiferromagnetic phase (AAFM). While the LaCrO_3 and LaFeO_3 in both orthorhombic and cubic phases are stable in the antiferromagnetic phase (GAFM). For magnetic properties the total magnetic moment was mainly due to the magnetic moment of the transition metal X (Mn, Cr and Fe). For the electronic properties our results indicate that C- LaMnO_3 and R- LaMnO_3 have a half-metallic character. However, O- LaMnO_3 has a semiconductor character. The LaCrO_3 and LaFeO_3 compound exhibit a wide gap semiconductor character. the optical properties were determined only for LaCrO_3 and LaFeO_3 The indirect band gap nature and high absorption power of this compound in the ultraviolet energy range imply that this perovskite can be used in optical and optoelectronic devices working in this range of the spectrum. Finally using the pseudo potentials (PP) as implemented in the ABINIT code, Single crystal elastic stiffness's (C_{ij}), the polycrystalline elastic moduli (B, G and E), Poisson's ratio (ν) the anisotropic factors, B / G ratio and Debye temperature were calculated. It has been shown that the compounds are mechanically stable, anisotropic and ductile.

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

ملخص : درسنا في هذه الأطروحة الخصائص البنيوية، الكهروضوئية والمغناطيسية لمواد البيروفسكايت LaMnO_3 , LaCrO_3 و LaFeO_3 باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكلي (FP-LAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تم استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA+U) لحساب كمون التبادل والترابط و TB-mbj.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن C- LaMnO_3 و R- LaMnO_3 مستقرة في الطور المغناطيسي فيرومغناطيسي (FM) في حين أن O- LaMnO_3 مستقر في الطور المضاد فيرومغناطيسي (AAFM) بينما LaCrO_3 و LaFeO_3 مستقران في الطور المضاد فيرومغناطيسي (GAFM). بالنسبة للخصائص المغناطيسية، قيمة العزم المغناطيسي الكلي ترجع أساساً إلى العزم المغناطيسي للمعدن الانتقالي X (Mn و Cr و Fe). بالنسبة للخصائص الإلكترونية، تشير نتائجنا إلى أن C- LaMnO_3 و R- LaMnO_3 لهما طابع نصف معدني. و O- LaMnO_3 له طابع أنصاف نواقل. LaCrO_3 و LaFeO_3 عبارة عن أنصاف نواقل بفجوات طاقة مهمة.

تمت دراسة الخواص الضوئية لـ LaCrO_3 و LaFeO_3 النتيجة بينت ان هذان المركبان يمكن استخدامهما في الأجهزة البصرية الالكترونية المستندة على الاشعة فوق بنفسجية وأخيرا باستخدام برنامج ABINIT قمنا بحساب خصائص المرونة وتم ايضا حساب معامل يونغ E معامل الانضغاطية B ومعامل القص G معامل بواسن (ν)، وجدنا أن آل المركبات المدروسة مستقرة ميكانيكيا.

الكلمات المفتاحية: بيروفسكايت , الكترولون السبين, نظرية دالية الكثافة , الخصائص الكهروضوئية, نصف معدني