

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي

معسكر

Faculté des sciences exactes

Département de physique

THESE de DOCTORAT

Spécialité : Physique

Option : Matériaux Magnétiques

Intitulée

**Contribution à l'étude des propriétés structurales,
électroniques, magnéto-optiques, thermodynamiques des
matériaux de type pérovskites : calcul ab initio**

Présentée par : Bettir Kaddour

Le 20/03/2023

Devant le jury :

Présidente	DAHOU Fatima Zohra	Professeur	Université de Mascara
Examineur	BAKHTI Benaoumeur	MCA	Université de Mascara
Examinatrice	BOUKABRINE Fouzia	Professeur	Université de Sidi Bel Abbas
Encadrante	BEKHTI SIAD Amaria	MCA	Université de Mascara
Co-encadrant	KHENATA Rabah	Professeur	Université de Mascara

Année Universitaire : 2022-2023

Remerciements

*Cette recherche a été réalisée au Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ₃M) de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara, sous la direction de Monsieur **KHENATA Rabah** Professeur à l'Université de Mascara.*

*Tout d'abord, je tiens à exprimer ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Madame **Bekhti Siad Amaría**, Maître de Conférences Classe A à l'Université de Mascara.*

*Aussi, je remercie mon co-directeur, le Professeur **KHENATA Rabah** et lui exprime ma profonde gratitude.*

*Je Par la suite, je tiens à remercier tous les membres du jury. J'exprime toute ma gratitude à Madame **DAHOU Fatima Zohra** Professeur à l'Université de Mascara pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur **BAKHTI Benaoumeur** Maître de Conférences Classe A à l'Université de Mascara et Madame **BOUKABRINE Fouzia** Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes pour avoir accepté de faire partie du jury et contribué au jugement de ce travail.*

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

Résumé :

Ce travail se concentre sur une analyse pronostique de trois pérovskites (EuCrO_3 , CeCrO_3 , EuCoO_3). Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques ont été déterminées en utilisant la méthode Ondes Planes Augmented Linearized with a Total Potential Weight (FP-LAPW), qui a été implémentée dans le code Wien2k. Les résultats obtenus montrent que les trois pérovskites présentent le cas ferromagnétique qui est stable. Les composés EuCrO_3 et CeCrO_3 sont des semi-conducteurs tandis que le composé EuCoO_3 présente la spécificité de la demi-métallicité. La valeur du moment magnétique total démontre la force de l'état Eu-4f des composés EuCrO_3 et EuCoO_3 ainsi que l'état Co-3d de la composition CeCrO_3 . La fonction diélectrique est utilisée pour étudier les transitions optiques, ainsi que d'autres constantes optiques connexes comme l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption. Sur la base du modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code Gibbs, nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques.

Mots clés : Matériaux pérovskites, calculs DFT, TB-mBJ, propriétés optiques, propriétés thermodynamiques.

Abstract :

This work focuses on a prognostic analysis of three perovskites (EuCrO_3 , CeCrO_3 , EuCoO_3). The structural, electronic, magnetic, and optical properties were determined using the Ondes Planes Augmented Linearized with a Total Potential Weight (FP-LAPW) method, which was implemented in the Wien2k code. The results obtained show that the three perovskites have the ferromagnetic case that is stable. EuCrO_3 and CeCrO_3 compounds are semiconductors while EuCoO_3 compound presents the specificity of half-metallicity. The total magnetic moment value demonstrates the strength of the Eu-4f state of the compounds EuCrO_3 and EuCoO_3 as well as the Co-3d state of the composition CeCrO_3 . The dielectric function is used to study optical transitions, along with other related optical constants as the refractive index and the absorption coefficient. Based on the based on the quasi-harmonic Debye model implemented in the Gibbs code, we have determined the thermodynamic properties.

Keywords: Perovskite materials, DFT calculations, TB-mBJ, Optical properties, Thermodynamic properties.

Sommaire

Remerciements	i
Résumé	ii
Sommaire	iii
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	vii
Introduction générale	1
Chapitre I : Présentation des Matériaux Pérovskites	
I.1. Introduction	7
I.2. La structure cristalline des matériaux pérovskite.....	7
I.3. Distorsions de la structure pérovskite	8
I.3.1. Facteur de Goldschmidt.....	8
I.3.2. Iconicité des liaisons.....	9
I.4. Les type des pérovskites.....	9
I.4.1. Pérovskite tétragonale.....	10
I.4.2 Pérovskite Rhomboédrique.....	10
I.4.3 Pérovskite Orthorhombique.....	10
I.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique.....	11
I.4.5. Pérovskites polymorphes.....	11
I.5. Propriétés et applications des oxydes pérovskites	11
I.5. 1. Propriété électronique.....	12
I.5. 2. Propriétés optiques.....	13
I.5. 3. Propriétés piézoélectriques.....	13
I.5. 4. Propriété ferroélectrique	14
I.5. 5. Propriété ferromagnétique	14
I.6. Magnétisme des solides	14
I.6. 1. Différentes classes des matériaux.....	15
I.6. 1.1. Diamagnétisme	15
I.6. 1.2. Paramagnétisme.....	15
I.6. 1.3. Ferromagnétisme	16

I.6. 1.4. Antiferromagnétisme	17
I.6. 1.5. Ferrimagnétisme.....	17
I.6. 2. Cycle d'hystérèse	18
Références.....	20

Chapitre II : Méthode de Calcul

II.1.Introduction.....	25
II.2.Equation de Schrödinger	25
II.2.1.Approximation de Born-Oppenheimer.....	25
II.2.2.Approximation de Hartree.....	26
II.2.3.Approximation de Hartree-Fock.....	26
II.3.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	27
II.3.1. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	28
II.3.2.Théorème de Kohn et Sham.....	28
II.4.Traitement de terme d'échange et corrélation.....	32
II.4.1.Approximation de la densité locale (LDA).....	32
II.4.2.Approximation du gradient généralisé (GGA).....	32
II.4.3. Les approximations LSDA et SGGA	33
II.4.4. Approximation DFT+U.....	34
II.4.5. La méthode mBJ(modified Becke-Johnson).....	34
II.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	36
II.5.1. La méthode APW.....	36
II.5.2 Principe de la méthode LAPW.....	38
II.5.3 Concept de la méthode FP-LAPW	39
II.6.Le code WIEN2K.....	40
II.7.Conclusion.....	42
Références.....	43

Chapitre III : Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

III. 1.Introduction.....	47
III.2. Détails de calculs.....	47
III.3. Propriétés structurales.....	48
III.4. Propriétés électronique	52
III.4.1. Structure de bande.....	52

III.4.1.1. Structure de bande pour le composé EuCrO_3	52
III.4.1.2. Structure de bande pour le composé CeCrO_3	55
III.4.1.3. Structure de bande pour le composé EuCoO_3	57
III.4.2. La densités d'état.....	59
III.4.2.1. La densités d'état pour le composé EuCrO_3	60
III.4.2.2. La densités d'état pour le composé CeCrO_3	64
III.4.2.3. La densités d'état pour le composé EuCoO_3	68
III.5. Propriété magnétique	71
III.5.1. Le moment magnétique du composé EuCrO_3	71
III.5.2. Le moment magnétique du composé CeCrO_3	73
III.5.3. Le moment magnétique du composé EuCoO_3	74
III.6. Propriété optique.....	75
III.6.1. Rappel théorique.....	75
III.6. 2. Présentation et discussion des résultats optiques.....	78
III.6.2.1. Fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$, coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, réflectivité $R(\omega)$ et fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ pour EuCrO_3	78
III.6.2.2. Fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$, coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, réflectivité $R(\omega)$ et fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ pour CeCrO_3	82
III.6. 2. 2-a. L'approximation GGA+U.....	82
III.6. 2. 2-b. L'approximation TB-mBJ.....	85
III.6. 2. 3. Fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$, coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, réflectivité $R(\omega)$ et fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ pour EuCoO_3	89
III.6. 2. 3-a. L'approximation GGA+U.....	89
III.6. 2. 3-b. L'approximation TB-mBJ.....	92
III.7. Conclusion.....	95
Références.....	96

Chapitre III : Etude des propriétés thermodynamiques

IV.1.Introduction.....	100
IV.2 Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques.....	100
IV.2.1. Loi de Dulong et Petit.....	101

IV.2.2. Modèle de Debye.....	101
IV.2.3. Le modèle quasi harmonique.....	101
IV.3. Résultats et interprétations.....	102
IV.3.1. Les propriétés thermodynamiques pour EuCrO_3	102
IV.3.2. Les propriétés thermodynamiques pour CeCrO_3	109
IV.3.3. Les propriétés thermodynamiques pour EuCoO_3	113
IV.1. Conclusion.....	116
Références.....	117
Conclusion générale	119

Liste des figures

Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3	7
Figure I.2 : Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semi-conducteurs, et conducteurs.....	12
Figure I.3 : Couplage parallèle de moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique.....	17
Figure I.4 : Variation de $1/\chi$ en fonction de la température dans le cas du matériau ferromagnétique	17
Figure I.5 : Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique.....	18
Figure I.6 : Variation de $1/\chi$ en fonction de la température dans le cas du matériau antiferromagnétique	18
Figure I.7 : Le Réseau de Spin d'un corps ferrimagnétique.....	18
Figure I.8: Cycle d'hystérésis.....	19
Figure II.1 : Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équation de Kohn-Sham.....	31
Figure II.2 : Partition de l'espace en accord avec la méthode APW.....	37
Figure III.1 : Variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois phases pour le composé $EuCrO_3$	49
Figure III.2 : Variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois phases pour le composé $CeCrO_3$	50
Figure III. 3 : Variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois phases de $EuCoO_3$	50
Figure III. 4 : Structure des bandes par la PBE-GGA de composé $EuCrO_3$	53
Figure III. 5 : Structure des bandes par la PBE-GGA+U de composé $EuCrO_3$	54
Figure III.6 : Structure des bandes par la PBE-GGA+ TB-mBJ de composé $EuCrO_3$	54
Figure III. 7 : Structure des bandes par la PBE-GGA de composé $CeCrO_3$	55
Figure III. 8 : Structure des bandes par la PBE-GGA+U de composé $CeCrO_3$	56
Figure III.9 : Structure des bandes par la PBE-GGA+TB-mBJ de composé $CeCrO_3$	56
Figure III. 10 : Structure des bandes par la PBE-GGA de composé $EuCoO_3$	58

Figure III. 11: Structure des bandes par la PBE-GGA+U de composé EuCoO_3 ...	58
Figure III. 12 : Structure des bandes par la PBE-GGA+TB-mBJ de composé EuCoO_3	59
Figure III.13 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de EuCrO_3 En utilisant GGA.....	61
Figure III.14 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de EuCrO_3 En utilisant GGA+U.....	62
Figure III.15 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de EuCrO_3 En utilisant TB-mBJ.....	63
Figure III.16 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de CeCrO_3 En utilisant GGA.....	65
Figure III.17 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de CeCrO_3 En utilisant GGA+U.....	66
Figure III.18 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de CeCrO_3 En utilisant TB-mBJ.....	67
Figure III.19 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de EuCoO_3 En utilisant GGA.....	69
Figure III.20 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de EuCoO_3 En utilisant GGA+U.....	70
Figure III.21 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de EuCoO_3 En utilisant TB-mBJ.....	71
Figure III.22 : parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique	79
Figure III.23 : L'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la perte d'énergie $L(\omega)$ de EuCrO_3 en utilise TB-mBJ.....	81
Figure III.24 : Les parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique complexe par la PBE-GGA+U de CeCrO_3	83
Figure III.25 : L'absorption $\alpha(\omega)$ l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la perte d'énergie $L(\omega)$ par la PBE-GGA+U de CeCrO_3	85
Figure III.26 : Les parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique complexe par la TB-mBJ de CeCrO_3	86
Figure III.27 : L'absorption $\alpha(\omega)$ l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la perte d'énergie $L(\omega)$ par la TB-mBJ de CeCrO_3	88

Figure III.28 : Les parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique complexe par la GGA+U de EuCoO_3	90
Figure III.29 : L'absorption $\alpha(\omega)$ l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la perte d'énergie $L(\omega)$ par la GGA+U de EuCoO_3	91
Figure III.30 : Les parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique complexe par la TB-mBJ de EuCoO_3	92
Figure III.31 : L'absorption $\alpha(\omega)$ l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la perte d'énergie $L(\omega)$ par la TB-mBJ de EuCoO_3	94
Figure IV.1 : La variation de (a) volume de cellule unitaire (V), (b) module de masse (B), (c) température de Debye (θ_D) et (d) Coefficient de la dilatation thermique, en fonction de la température à différentes pressions pour composé EuCrO_3	107
Figure IV.2 : Variation de la capacité calorifique à (e) volume constant et (f) pression constant en fonction de la température pour différentes pressions pour composé EuCrO_3	108
Figure IV.3 : (g) Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour composé EuCrO_3	108
Figure IV.4 : La variation de (a) volume de cellule unitaire (V), (b) module de masse (B), (c) température de Debye (θ_D) et (d) Coefficient de la dilatation thermique, en fonction de la température à différentes pressions pour composé CeCrO_3	111
Figure IV.5 : Variation de la capacité calorifique à (e) volume constant et (f) pression constant en fonction de la température pour différentes pressions pour composé CeCrO_3	112
Figure IV.6 : (g) Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour composé CeCrO_3	112
Figure IV.7 : La variation de (a) volume de cellule unitaire (V), (b) module de masse (B), (c) température de Debye (θ_D) et (d) Coefficient de la dilatation thermique, en fonction de la température à différentes pressions pour composé EuCoO_3	114
Figure IV.8 : Variation de la capacité calorifique à (e) volume constant et (f) pression constant en fonction de la température pour différentes pressions pour composé EuCoO_3	115

Figure IV.9 : (g) Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour composé EuCoO_3 115

Liste des tableaux

Tableau I.1: Evolution de la structure cristalline par rapport la valeur du facteur de tolérance "t".....	9
Tableau III.1 : Rayons muffin-tin RMT des éléments constitutifs oxyde pérovskites orthorhombique ABO_3	48
Tableau III.2 : Le paramètre du réseau d'équilibre a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivé B' des composés $EuCrO_3$, $CeCrO_3$ et $EuCoO_3$	51
Tableau III.3 : Les valeurs des gaps du $EuCrO_3$, $CeCrO_3$ et $EuCoO_3$ par les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ.....	72
Tableau III.4 : Moments magnétiques totaux (μ^{Cell}), locaux et interstitiels (μ^{inter}) calculés dans les unités de (μ_B) pour $EuCrO_3$ avec les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ.....	73
Tableau III.5 : Moments magnétiques totaux (μ^{Cell}), locaux et interstitiels (μ^{inter}) calculés dans les unités de (μ_B) pour $CeCrO_3$ avec les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ.....	74
Tableau III.6: Moments magnétiques totaux (μ^{Cell}), locaux et interstitiels (μ^{inter}) calculés dans les unités de (μ_B) pour $EuCoO_3$ avec les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ.....	74
Tableau III.7: Constante diélectrique statique calculée $\epsilon_1(\omega)$, indice de réfraction statique $n(\omega)$ pour $EuCrO_3$	81
Tableau III.8 : Constante diélectrique statique calculée $\epsilon_1(\omega)$, indice de réfraction statique $n(\omega)$ pour $CeCrO_3$	88
Tableau III.9 : Constante diélectrique statique calculée $\epsilon_1(\omega)$, indice de réfraction statique $n(\omega)$ pour $EuCrO_3$	94

Introduction générale

Introduction générale

Aujourd'hui, la science et la technologie occupent une place de plus en plus importante dans notre environnement et ont un impact significatif sur la transformation des sociétés. De nombreuses applications qui imprègnent tous les aspects de notre vie quotidienne sont le résultat des différentes approches employées et des différents corpus de connaissances produits. L'étude de la physique des semi-conducteurs, et notamment l'exploitation des champs magnétiques pour la réalisation de matériaux dédiés aux applications électroniques, optoélectroniques et thermiques, est l'un des domaines scientifiques et technologiques qui a connu un développement remarquable ces dernières années. Le développement technologique a permis de créer des matériaux cristallins dotés de certaines qualités souhaitées, permettant leur utilisation dans des domaines tels que la spintronique, la médecine, la superconductivité, la résonance nucléaire et électronique, la recherche sur la structure moléculaire, la photonique et le photovoltaïque. Dans le cadre d'applications spécifiques, certains de ces matériaux cristallins sont utilisés pour la création de diodes, de redresseurs, de cellules photovoltaïques, de scintillateurs, de compteurs de Gauss et de compteurs de particules. Dans le cadre d'applications spécifiques, certains de ces matériaux cristallins sont utilisés pour la création de diodes, de redresseurs, de cellules photovoltaïques, de scintillateurs, de compteurs de Gauss et de compteurs de particules. Comme leurs caractéristiques peuvent être facilement modifiées ou améliorées par revêtement, les semi-conducteurs, parmi ces matériaux cristallins, présentent un intérêt particulier car ils peuvent être utilisés pour toute une série d'applications [1].

De plus, les semi-conducteurs ont offert une nouvelle option pour l'électronique contemporaine. En réalité, c'est la nature directe de gap d'énergie de la majorité de ces matériaux qui leur confère un avantage dans le domaine de l'optoélectronique. En outre, la possibilité de créer des alliages binaires, ternaires ou quaternaires a permis de développer une multitude de choix pour réaliser de nouveaux dispositifs optoélectroniques qui peuvent fonctionner dans une gamme de longueurs d'onde, de l'infrarouge à l'ultraviolet, avec des paramètres de maille très variés [2-4]. D'autres applications peuvent être mentionnées, telles que l'imagerie magnétique avec le microscope électronique à transmission, l'environnement, la météorologie, concernant la microscopie à résonance magnétique, l'astronomie...

Les oxydes pérovskites (ABO_3) sont bien connus pour être des matériaux larges pragmatiques à des fins industrielles en raison de leurs propriétés physiques particulières,

Introduction générale

comme la piézoélectricité, la ferroélectricité et le ferromagnétisme [5-8]. Par le fait même, les matériaux pérovskites ont été reconnus comme des candidats potentiels pour des applications dans de nouveaux dispositifs, tels que les microsystèmes électromécaniques, les mémoires non volatiles, les catalyseurs et la magnétorésistance [9,10]. De plus, l'un des avantages de la pérovskite est sa capacité à subir de nombreuses distorsions structurelles différentes en raison de la possibilité d'incorporer presque tous les éléments du tableau périodique dans sa structure. Les distorsions structurelles sont affectées par la température, la pression ou la composition chimique. Ces distorsions conduisent à de nombreuses propriétés physiques [11]. Récemment, beaucoup de recherches ont été faites sur ces matériaux en raison de l'observation de l'effet de couplage entre les propriétés électriques et magnétiques, le but ultime des fonctions du dispositif est un multiferroïque monophasé [12,13].

Malgré le fait que les matériaux peuvent avoir un large éventail de formes et de caractéristiques, ils sont tous formés d'atomes. En décrivant le comportement de tous les électrons et noyaux en interaction et en démontrant d'autres qualités spécifiques, l'étude de leurs propriétés vise à comprendre comment les atomes interagissent entre eux et modifient leur composition structurelle sous l'influence d'un paramètre externe comme la température ou la pression. Lors de la description de ces matériaux, les approches de simulation numérique peuvent être utilisées en complément des études expérimentales. Dans certaines circonstances, les calculs théoriques peuvent même prédire comment de nouveaux matériaux seront conçus et les conditions dans lesquelles ils seront synthétisés, ce qui pourrait aboutir à des matériaux aux attributs améliorés. Grâce à la capacité croissante des outils informatiques au cours des dernières années, les techniques de modélisation numérique ont progressé rapidement. Ces méthodes intègrent plusieurs types de calculs qui prennent en compte diverses échelles, du niveau atomique au niveau macroscopique de la matière. Les traitements basés sur les principes de la mécanique quantique ont permis d'explorer plusieurs phénomènes à l'état solide, parmi lesquels leurs caractéristiques électriques, magnétiques, optiques et thermodynamiques. En particulier, la détermination précise d'une grande variété de propriétés physique et chimiques de la matière est rendue possible par des simulations quantiques *ab initio* de premiers principes utilisant le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées.

Le but principal de cette thèse est d'étudier les propriétés structurelles, électroniques, magnétiques et optiques des pérovskites (EuCrO₃, CeCrO₃ et EuCoO₃) en utilisant la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave), implémentée dans le

Introduction générale

code Wien2k. Pour cela, nous utiliserons les approximations de gradient généralisé (GGA-PBE), de GGA avec prise en compte de l'interaction de Coulomb (GGA+U) et de GGA avec la modification de Becke Johnson proposée par Tran et Blaha (TB-mBJ)

En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code GIBBS, les propriétés thermodynamiques ont été analysées dans la gamme de température de 0 à 1200 K.

A la suite de cette introduction générale, les quatre chapitres suivants constituent la substance du manuscrit :

Le premier chapitre expose les généralités sur les matériaux pérovskites, leurs spécificités et leurs domaines d'application. Un rappel sur les caractéristiques magnétiques.

Le deuxième chapitre décrit les différentes approches utilisées dans cette recherche, y compris les approches basées sur la DFT, les différentes approximations de l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description du code de calcul Wien2k qui a été utilisé pour simuler les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des pérovskites.

Le troisième chapitre traite de l'interprétation des résultats des diverses propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des pérovskites EuCrO_3 , CeCrO_3 et EuCoO_3 .

Dans le quatrième chapitre, les propriétés thermodynamiques sont simulées en utilisant l'approximation quasi-harmonique intégrée au code GIBBS.

Une conclusion générale et les perspectives envisagées figurent à la fin de notre manuscrit.

Référence

- [1] F.I. Ezema, U. O. A. Nwankwo, Digest J. Nanomat. Biostruc. 5, 981(2010).
- [2] I.A. Buyanova, W.M. Chen, et B. Monemar, J. NNitride Semicond REs.6, 1 (2001).
- [3] A. Bouhemadou, F. Djabi, R. Khenata, Physics Letters A, 342(2008).
- [4] D. Cherrad, D. Maouche, M. Reffas, A. Benamrani, J. Solid State Communications .150, 350-355 (2010).
- [5] J.G. Bednorz, K.A. Muller, Phys. Rev. Lett. 52, 2289(1984).
- [6] P. Baettig, C.F. Schelle, R. Lesar, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, Chem. Mater. 17, 1376 (2005).
- [7] H. Wang, B. Wang, Q. Li, Z. Zhu, R. Wang, C.H. Woo, Phys. Rev. B, 75, 245209(2007).
- [8] H.P.R. Frederikse, W.R. Thurber, W.R. Hosler, Phys. Rev. 134, A442(1964).
- [9] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura, Nature, 380,141(1996).
- [10] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P.A. Alagarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A.D. Moral, Z. Arnold, Nature, 386, 256(1997).
- [11] A. Kumar, A.S. Verma, S.R. Bhardwaj, J. Phys : Open Access 1, 11–19(2008).
- [12] M.C. Weber, J. Kreisel, P.A. Thomas, M. Newton, K. Sardar, R.I.J. Walton, J. Phys. Rev. 85, 05430(2012).
- [13] N.A. Hill, J. Phys: Chem. 104, 6694–6709(2000).

Chapitre I
Présentation des
Matériaux
Pérovskites

I.1.Introduction

La première découverte de la famille de la perovskite a été le minéral naturel CaTiO_3 par le géologue Gustav Rose en 1839, et le nom de perovskite a été donné d'après le minéralogiste russe Lev Aleksevich Perovski [1], qui possèdent une formule générale de ABX_3 . Selon cette formule générale des pérovskites, A représente un cation de grande rayon et de faible charge qui est en général monovalent, B est un cation de petit rayon qui est souvent un métal de transition et X est un anion, le plus souvent de l'oxygène ou un halogène. En raison des différentes compositions chimiques disponibles, résultant de la facilité de dénaturation des cations A et B présents dans la structure, les modifications de ces éléments provoquent un changement des propriétés intrinsèques du matériau, renforçant son utilité dans de multiples domaines technologiques.

I.2. La structure cristalline des matériaux pérovskites

La perovskite parfaite ABO_3 a une structure cubique définie par le groupe spatial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ et le paramètre de maille ($a \approx 4\text{\AA}$). La structure pérovskite ABO_3 est formée d'une séquence tridimensionnelle d'octaèdres BO_6 reliés par les sommets, le cation A, situé au centre et encadré par 12 atomes d'oxygène. En plus, A est situé à la position $(0, 0, 0)$, dont la valence nominale varie entre +1 et +3, est un élément de nature ionique (ion alcalino-terreux ou ion de terre rare), B est au centre du cube, en position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, dont la valence nominale varie entre +3 et +5, est un élément de transition à la nature covalente plus marquée et les anions O localisés dans le centre de chacune des faces du cube $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ lequel est un anion O^{2-} (Figure I.1) [2].

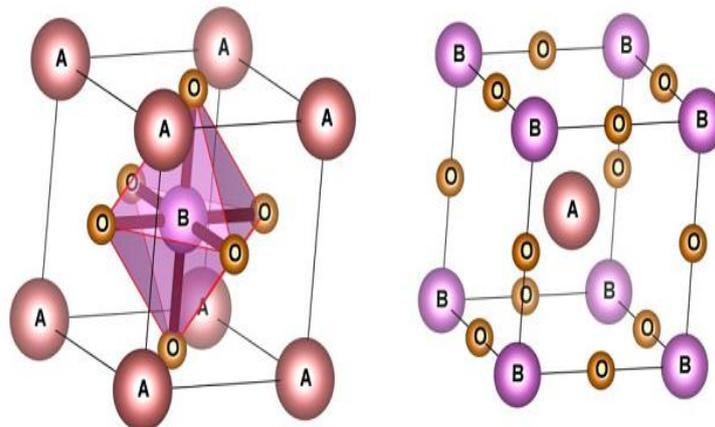


Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3

Deux types de pérovskites peuvent être distingués en fonction des sites occupés A et B :

- Les structures ABO_3 sont simples lorsque la position A ou B est occupée par un type d'atome : $SrTiO_3$, $BaZrO_3$, $ErCrO_3$,
- Les structures ABO_3 sont complexes quand deux types d'atomes occupent l'une des positions A ou B : $PbMg_{0.33}Nb_{0.66}O_3$, $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$, $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ [3].

I.3. Distorsions de la structure pérovskite

La structure idéale de la pérovskite ABO_3 est rarement trouvée. La plupart du temps, on peut trouver des formes déformées, pour lesquelles la symétrie est diminuée par la rotation des octaèdres BO_6 . Cette rotation est souvent facilitée par le faible rayon ionique r_A des cations placés dans la site A [4].

I.3.1. Facteur de Goldschmidt :

Le facteur de Goldschmidt (t) [5], donne un critère de la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons ioniques, En prenant les ions sous la forme de sphères solides, on peut, en structure pérovskite idéale, lier la longueur d'un bord de la maille aux rayons ioniques des atomes B et O, pour le triangle rectangle isocèle la longueur du côté $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$, où le facteur de tolérance est défini par la relation suivante :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (I.1)$$

Avec r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques de chacun des ions A, B et oxygène, en respectant l'ordre. Les rayons ioniques utilisés dans le calcul de la valeur de "t" ont été déterminés de manière empirique et sont indiqués dans les tableaux de Shanon et Prewitt [6]. La structure est cubique dans le cas idéal où "t" est égal à 1, tout de suite après on se loint de cette valeur, la maille souffre de distorsions. Dans le tableau (I.1)[7], on peut discerner différentes positions dans la fonction de valeur du facteur de tolérance :

Tableau I.1 : Evolution de la structure cristalline par rapport la valeur du facteur de tolérance "t".

$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$			$1.06 < t$
	Pérovskite			
Ilménite	$0.75 < t < 0.90$ Distorsion orthorhombique	$0.90 < t < 0.95$ Distorsion rhomboédrique	$0.90 < t < 0.95$ cubique	Hexagonal

Le facteur de tolérance "t" fournit des éléments sur la stabilité des structures et donne également des renseignements importants sur les propriétés physiques des matériaux.

I.3.2. Iconicité des liaisons

Selon l'échelle de Pauling [8], la stabilité thermique de la structure pérovskite ABO_3 peut être mesurée en utilisant l'iconicité de la liaison anion-cation ou le caractère ionique moyen de la structure, où plus la valeur $\bar{\chi}$ du composé est élevée, plus sa stabilité thermique est élevée. La différence d'électronégativité est donnée par la relation suivante :

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

Avec χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations A, B et O associés. La structure de la pérovskite est encore plus stable lorsque les liaisons impliquées sont à fort caractère ionique. Donc, les pérovskites ioniques telles que $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$ sont plus stables que les pérovskites contenant du plomb de type covalent [9].

I.4. Les type des pérovskites

Dans les études réalisées sur les pérovskites, celles-ci présentent une symétrie cubique idéale, sauf dans les cas où le matériau est soumis à une température très élevée [10]. On voit donc que la symétrie de ces oxydes est en majorité orthorhombique ou rhomboédrique, et dans certains des cas rares, tétragonale ou monoclinique [11]. En raison de divers paramètres, la symétrie cubique idéale subit des distorsions comme l'allongement et la déformation.

I.4.1. Pérovskite tétragonale

Une distorsion dans la structure tétragonale L'exemple le mieux connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme de BaTiO_3 . Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique dont la structure à température ambiante [12], est de type quadratique de groupe d'espace $P4/m$ dont la maille est définie par les paramètres suivants : $a=3.986\text{\AA}$ et $c=4.026\text{\AA}$. Ici, les octaèdres de TiO_6 sont peu déformés. Ces distorsions sont le résultat des décalages du Ti [13].

I.4.2. Pérovskite Rhomboédrique

Dans de nombreux matériaux, le réseau cubique peut subir une petite distorsion vers une symétrie rhomboédrique, qui est attribuable à une rotation des octaèdres BO_6 dans la direction cubique $[111]$ [14]. Lorsque cette distorsion n'étend pas la maille unitaire, elle peut être répertoriée dans la maille unitaire comprenant une ou deux formules unitaires ayant respectivement des angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. La maille rhomboédrique correspond à la maille élémentaire d'une maille primitive hexagonale constituée de six unités de forme de ABO_3 dont les paramètres de maille sont $a_H = b_H = \sqrt{2}a_C$ et $c_H = 2\sqrt{3}a_C$ où a_C représente le paramètre de la maille cubique. Quelques modèles de pérovskites rhomboédriques comme PrAlO_3 , LaCoO_3 et LaNiO_3 .

I.4.3 Pérovskite Orthorhombique

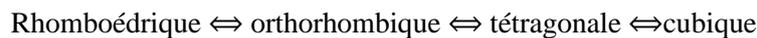
On décrit cette structure dans le groupe spatial Pnma correspondant à ceux du Pbnm , dans lequel la structure GdFeO_3 est la mieux illustrée de toutes les pérovskites orthorhombiques déformées. Cette structure est due à la déformation de la structure cubique idéale au long de la diagonale de la face du cube, ce qui conduit à une maille élémentaire comportant quatre unités de forme ($z=4$) de la structure ABO_3 . Cette maille est décrite comme par les paramètres sont liés à la maille pseudo cubique a_C par : $a \approx b \approx \sqrt{2}a_C$ et $c \approx 2a_C$. Des exemples de composés de lanthanides qui ont adopté la structure orthorhombique déformée sont le LnGaO_3 , LnCrO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , et il existe d'autres matériaux qui possèdent cette structure orthorhombique déformée comme LaMnO_3 [15].

I.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Des mailles unitaires monocliniques (BiMnO_3 , BiScO_3) ou tricliniques (CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) ont été signalées dans plusieurs cas. Néanmoins, certains cas ont révélé que ces mailles étaient des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple, par exemple, les phases de type GdFeO_3 ont souvent été classées sur la base d'une pseudo-maille monoclinique avec $a \sim b \sim a' \sim 90^\circ$ [16].

I.4.5. Pérovskites polymorphes

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, un grand nombre de matériaux de type pérovskite montrent de multiples modifications polymorphes. Certains d'entre eux sont très importants en termes de propriétés physiques et de leurs applications. Par exemple, on observe dans BaTiO_3 et KbO_3 les transformations suivantes avec l'augmentation de la température :



Ces modifications de phase sont aussi réversibles et toutes ces formes polymorphes dont la cellule unitaire est pseudo-cubique avec $a' \sim 4\text{\AA}$, Il faut remarquer que ces trois formes sont ferroélectriques à basse température [17].

I.5. Propriétés et applications des oxydes pérovskites

Les matériaux pérovskites possèdent de nombreuses propriétés très intéressantes dues à leur nature chimique caractéristique, notamment leur non-stœchiométrie des anions ou des cations, la structure électronique du mélange de valence, la déformation de la configuration des cations et le mélange de valence mixte[18]. La possibilité de la pérovskite de synthétiser des plusieurs composants par substitution partielle des cations en positions A et B donne naissance à divers types de complexes ayant des propriétés particulières telles que propriétés diélectriques, propriétés optiques, ferroélectricité, supraconductivité, piézoélectricité, multiferroticité, magnétorésistance colossale et l'activité catalytique[19]. Ces propriétés distinctes ont conduit à diverses applications, telles que la technologie des photovoltaïques en couches minces [20], Les capteurs ont également leur part de pérovskites, l'industrie des plaques d'imagerie à rayons X [21], le transistor [22], la magnétorésistance [23] et des condensateurs haute tension[24].

I.5. 1. Propriété électronique

Les matériaux solides sont généralement divisés en trois types : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Le mouvement des électrons conduit à la conduction électrique, où sous l'influence du champ électrique exercé sur le matériau, l'électron obtient de l'énergie cinétique dans la direction opposée au champ électrique. Si la bande d'énergie est vide, cela signifie qu'elle ne contient pas d'électrons, ne contribue pas à la création d'un courant électrique, et il en va de même pour la bande solide. Ainsi, l'électron ne peut se déplacer que s'il y a un trou dans sa bande d'énergie. Un isolant est donc un matériau dont les bandes d'énergie sont pleines ou vides, ce type de configuration est obtenu pour des énergies de gap supérieures à ~ 6 eV, où l'induction thermique à 300 K ne peut pas provoquer le transfert d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction par rupture des liaisons électroniques. Le semi-conducteur est le type dont l'énergie de bande interdite est inférieure à celle de l'isolant (~ 1 eV). Lorsqu'il est à induction thermique ($T = 300$ K), la bande de conduction est remplie d'électrons et la bande de valence est légèrement déserte et à 0 K c'est un isolant. En connaissant que la conductivité a une relation directe avec le nombre d'électrons pour une bande d'énergie presque vide et avec le nombre de trous pour presque toute la bande, on conclut que la conductivité d'un semi-conducteur est considérée comme rare. Dans le cas d'un conducteur, le fait que les bandes de valence et de conduction soient interpénétrées signifie que l'énergie de gap n'existe pas. La bande de conduction est donc partiellement pleine même à basse température et la conduction du matériau est donc haute [25-27].

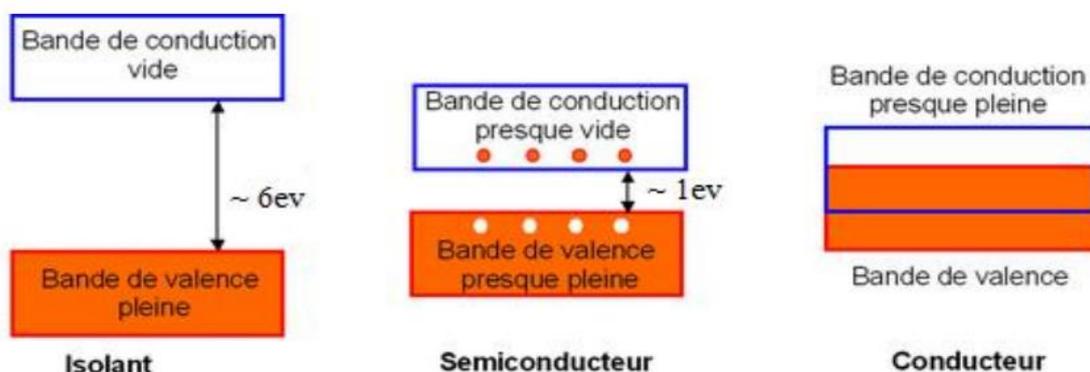


Figure I.2 : Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semi-conducteurs, et conducteurs.

I.5. 2. Propriétés optiques

Les pérovskites constituent une catégorie très spéciale de matériaux présentant de bonnes propriétés optiques et de photoluminescence. L'étude des propriétés optiques de cristaux à domaine unique à différentes températures a montré que l'indice de réfraction du cristal était presque constant [28]. Où le monocristal de BaTiO₃, d'une épaisseur de 0,25 mm, transmet 0,5 μ à 6 μ , Le coefficient optique des monocristaux de titanate de strontium est de 0,20 μ à 17 μ dans la longueur d'onde[29]. De plus, la densité optique de CaTiO₃ a montré des caractéristiques d'absorption assez similaires à celles des cristaux de SrTiO₃, sauf que les absorptions sont déplacées vers des longueurs d'onde plus courtes[30]. Ces deux composés ont été envisagés pour les fenêtres infrarouges à haute température. Le SrTiO₃ est considéré comme un excellent matériau pour les détecteurs infrarouges à immersion optique[31]. Certains coefficients électro-optiques de la pérovskite sont à peu près constants avec la température[32]. En outre, les phosphores d'oxyde de pérovskite dopés avec des ions de terres rares, qui pourraient être largement utilisés dans les affichages, les phosphores à rayons X[33]. Aussi, BaZrO₃ est un matériau photoluminescent (PL) respectueux de l'environnement qui émet de la lumière dans la région visible et qui est facile à préparer à faible coût [34]. La propriété du PL le rend prometteur pour des applications telles que les scintillateurs, l'éclairage à l'état solide, les écrans à émission de champ, les photocatalyseurs verts et les écrans plasma[35].

I.5. 3. Propriétés piézoélectriques

Certains matériaux ont la capacité de transformer l'énergie mécanique en énergie électrique, on appelle cela la piézoélectricité [36]. Par conséquent, au cas où des cristaux définis seraient soumis à une contrainte mécanique, ils deviennent polarisés à un degré qui est proportionnel à la contrainte appliquée [37]. En revanche, ils ont changé lorsqu'ils ont été exposés à un champ électrique, qui est connu sous le nom d'inverseur [38]. La propriété piézoélectrique des matériaux pérovskites a de nombreuses applications scientifiques précieuses, telles que les moteurs piézoélectriques, les microphones, les sources de haute tension et d'énergie, les capteurs, les transducteurs de pression, les transducteurs de force, les jauges de contrainte, les actionneurs, les capteurs, les moteurs piézoélectriques, les haut-parleurs, les vannes, la récolte d'énergie, les multiplicateurs de tension [39].

I.5. 4. Propriété ferroélectrique

On appelle ferroélectricité le phénomène qui se produit quand un champ électrique externe est appliqué à certains matériaux, ce qui entraîne une polarisation électrique spontanée[40]. Ce qui a suscité un grand intérêt pour les autres types de ferroélectricité, c'est la découverte du site de la ferroélectricité dans la pérovskite BaTiO₃, qui a ouvert la voie à diverses nouvelles applications des matériaux ferroélectriques[41]. La propriété ferroélectrique est utilisée à plusieurs fins, par exemple dans les dispositifs d'imagerie par ultrasons, les capteurs d'incendie, les caméras infrarouges, les capteurs de vibrations, les condensateurs accordables, les dispositifs de mémoire, les dispositifs d'entrée dans l'imagerie par ultrasons, les capteurs de fabrication, les condensateurs, les dispositifs de mémoire[42].

I.5. 5. Propriété ferromagnétique

En effet, le mouvement des électrons dans le nuage électronique est responsable de l'existence du magnétisme orbital, tandis que leur rotation sur lui-même est la cause du magnétisme de spin, lequel est le plus souvent l'effet dominant [43].

Certains objets ont la capacité de s'aimanter sous l'influence d'un champ magnétique externe et de conserver une partie de cet aimant grâce au phénomène d'hystérésis, on appelle ce phénomène le ferromagnétisme. C'est également un matériau qui passe d'une phase à haute température dépourvue de moment magnétique à une phase à basse température qui est marquée par un phénomène de magnétisation spontanée, y compris en l'absence d'un champ magnétique appliqué [44]. Concernant les applications de cette propriété magnétique, elles sont essentiellement liées aux différentes méthodes de stockage magnétique [45].

I.6. Magnétisme des solides

Historiquement, le concept de magnétisme s'est développé au cours des XIX^{ème} et XX^{ème} siècles [46]. Au XIX^{ème} siècle, de nombreuses expériences et méthodes sont apparues pour codifier le phénomène du magnétisme, à commencer par Coulomb (1736-1806), qui a été le premier à parler de masses magnétiques à l'origine du magnétisme (approche de Coulomb), jusqu'à Curie (1859- 1906), qui a fait une classification des matériaux sont divisés en diamagnétiques, paramagnétiques et ferromagnétiques. Alors que le

XX siècle a connu une véritable percée dans l'étude des matériaux magnétiques, nous citons, par exemple, Néel (1904-2000), qui a ajouté l'antiferromagnétique et le ferrimagnétique.

I.6. 1. Différentes classes des matériaux

Pour commencer, il est important de préciser les différentes relations qui caractérisent un matériau magnétique exposé à un champ magnétique externe (\vec{H}). Ensuite, l'induction magnétique (\vec{B}) à l'intérieur du matériau est donnée en termes de champ magnétique (H) et de magnétisation (\vec{M}) comme le montre la relation suivante :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{I.3})$$

Avec μ_0 est la perméabilité magnétique du vide et est égale à $4\pi \cdot 10^{-7} (\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$.

En effet, un milieu magnétique dans un champ magnétique possède une aimantation M selon la formule suivante :

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{I.4})$$

Où χ représente la susceptibilité magnétique du milieu, La perméabilité magnétique relative d'un matériau est exprimée par la susceptibilité selon la relation ci-dessous :

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (\text{I.5})$$

On peut à travers les valeurs de ce facteur χ , définir les principales classes des matériaux magnétiques.

I.6. 1.1. Diamagnétisme

Pour les matériaux diamagnétiques, il vaut $\chi < 0$. La notion de diamagnétisme est due à la présence d'orbitales électroniques qui se comportent comme de petits circuits de courant. Par conséquent, tous les éléments présentent un diamagnétisme, qui peut être caractérisé par la présence de moments magnétiques permanents. Le phénomène du diamagnétisme a indépendamment de la température.

I.6. 1.2. Paramagnétisme

On appelle phénomène paramagnétique toute matière qui contient des atomes magnétiques dont les moments sont désorganisés dans toutes les directions en raison de leur agitation

thermique. Sans champ \vec{H} , ils sont orientés de manière aléatoire et ne donnent donc pas lieu à une magnétisation observable à l'échelle macroscopique. Par contre l'application d'un champ magnétique extérieur \vec{H} fera en sorte d'orienter ces moments magnétiques dans sa seule direction, ce qui créera un moment magnétique macroscopique non nul. De plus, la susceptibilité $\chi > 0$ est en paramagnétisme et donné par la relation suivante :

$$\chi = \frac{\mu_0 N \mu^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (\text{I.6})$$

Avec μ est le module du moment magnétique de l'atome, k est la constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$) et C représente la constante de Curie.

I.6. 1.3. Ferromagnétisme

Dans un composé ferromagnétique, les distances interatomiques sont suffisamment faibles pour interagir entre elles, ce qui entraîne un couplage parallèle des moments magnétiques (Figure I.3.). À l'échelle microscopique, ils présentent une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique externe. En présence d'un fort couplage entre des moments magnétiques individuels qui sont orientés localement dans la même direction, l'agitation thermique ne peut détruire cet alignement en dessous d'une température de Curie ($T < T_C$). Pour le ferromagnétisme, la susceptibilité magnétique χ est très forte et change avec H , où qui est donné par la loi de Curie-Weiss selon la formule suivante :

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (\text{I.7})$$

Où T_C est la température de Curie. Après la température de Curie ($T > T_C$) [47-49], le matériau perd son caractère ferromagnétique et se transforme en paramagnétique (Figure I.4).

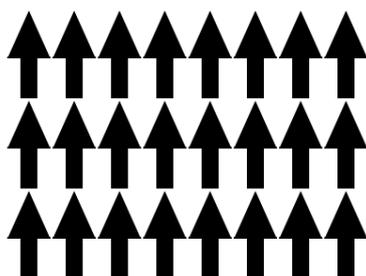


Figure I.3 : Couplage parallèle de moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique.

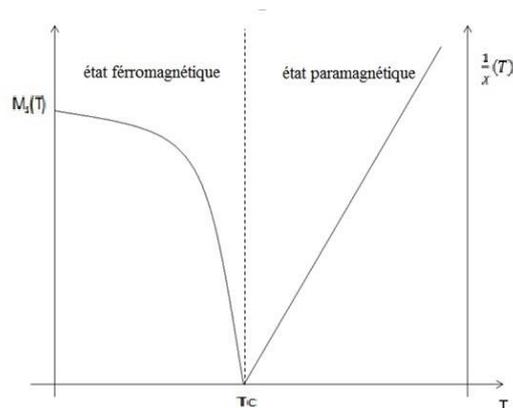


Figure I.4 : Variation de $1/\chi$ en fonction de la température dans le cas du matériau ferromagnétique

I.6. 1.4. Antiferromagnétisme

Dans le cas des corps antiferromagnétiques, les moments magnétiques sont orientés de manière antiparallèle (Figure I.5), où l'aimantation macroscopique résultante est nulle, cette confusion entre l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme, seul leur caractère différent se manifeste lors de l'application d'un champ magnétique externe, ce qui peut être confirmé par la méthode de diffraction des neutrons.

La formule de la susceptibilité magnétique des substances antiferromagnétiques est exprimée par la loi de Néel :

$$\chi = \frac{C}{T - T_N} \quad (\text{I.8})$$

Où T représente la température de transition, qui est appelée la température de Néel. Si on augmente la température, la susceptibilité magnétique diminue jusqu'à la température de Néel T_N . Et lorsque la température dépasse la température de Néel ($T > T_N$) [47-49], le matériau antiferromagnétique perd sa propriété antiferromagnétique et peut devenir paramagnétique en raison de la désorientation des moments magnétiques des sous-réseaux. (Figure I.6)

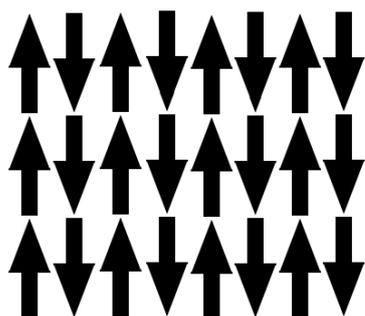


Figure I.5 : Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique.

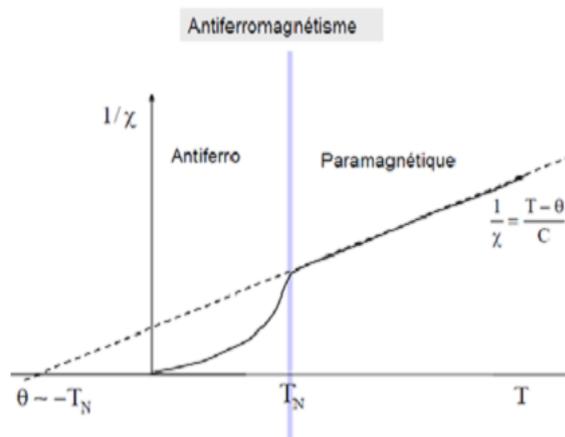


Figure I.6 : Variation de $1/\chi$ en fonction de la température dans le cas du matériau antiferromagnétique.

I.6. 1.5. Ferrimagnétisme

Dans le cas des corps ferrimagnétiques, les moments magnétiques des ions du réseau cristallin sont contraires et parallèles, bien qu'ils soient inégaux, de telle manière que le moment magnétique de l'ensemble n'est pas nul [47-49]. Par conséquent, la ferrite est un composé très important dans la technologie électrique, car elle est presque isolante, selon la figure (I.7).

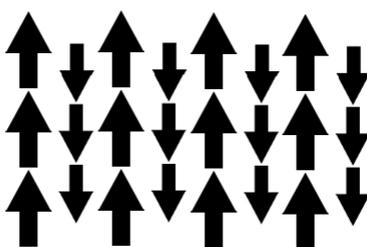


Figure I.7 : Le Réseau de Spin d'un corps ferrimagnétique

I.6. 2. Cycle d'hystérèse

La relation entre l'aimantation d'un matériau ferromagnétique et le champ magnétique appliqué est montrée par le cycle d'hystérésis (Figure I.8) [50]. Cette figure détermine chaque

corps magnétique et comprend également la géométrie de l'échantillon, les contraintes mécaniques et la température de celui-ci.

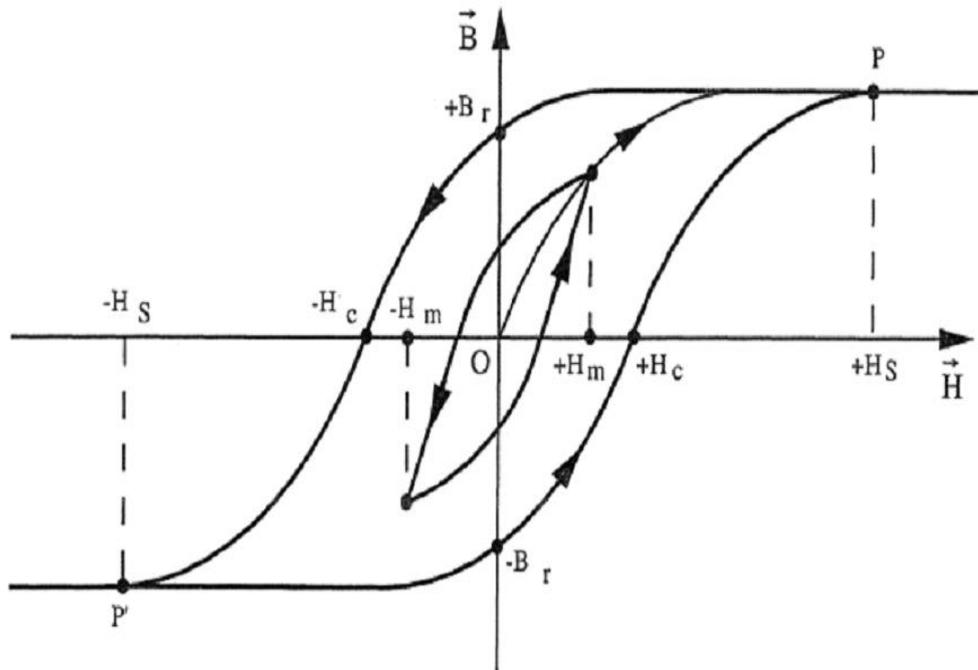


Figure I.8 : Cycle d'hystérésis

Dans la première courbe d'aimantation (courbe OP), il s'agit de la variation de l'aimantation due à la modification de la distribution des domaines par déplacement des parois lors de l'application du champ magnétique, où H_s est du champ de saturation, B_r est l'induction persistante et H_c est du domaine coercitif.

En faisant osciller le champ H entre deux frontières $-H_m$ et H_m , qui sont symétriques par rapport à O , et en accord avec $H_s \neq H_m$, en effet, d'autres cycles acceptant toujours l'origine O comme centre de symétrie. Au cours d'un cycle d'hystérésis sous l'effet d'un champ magnétique externe cyclique, l'énergie se dissipe dans le matériau ferromagnétique.

Références

- [1] K. Adaika, synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2015).
- [2] Mitchell, R.H., Perovskites : modern and ancient, Almaz Press (2002).
- [3] M. A. Hentati, "Effets des inhomogénéités locales et des contraintes extérieures sur les propriétés diélectriques et structurales des monocristaux PZN-x% PT," Ecole Centrale Paris (2013).
- [4] J.P. Attfield, P. Lightfoot, R.E. Morris, Perovskites, Dalton Trans, 44, 10541-10542(2015).
- [5] V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII (1928).
- [6] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," Acta crystallographic a section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography, vol. 32, pp. 751-767(1976).
- [7] J.-F. Marucco, Chimie des solides, EDP Sciences, ISBN : 2-86883-673-9(2004).
- [8] L. Pauling, New York: Cornell University Press. p. 267(1967).
- [9] T. R. ShROUT and A. Halliyal. Am. Ceram. Soc. Bull., 704-711 (1987).
- [10] M. Borowski, Perovskites: structure, properties, and uses: Nova Science Publishers Hauppauge, NY (2010).
- [11] G. Murtaza, R. Khenata, M. Khalid, and S. Naeem, "Elastic and optoelectronic properties of RbMF_3 (M= Zn, Cd, Hg): A mBJ density functional calculation," Physica B: Condensed Matter, vol. 410, pp. 131-136(2013).
- [12] C.D. Chandler, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, "Chemical Aspects of Solution Routes to Perovskite-Phase Mixed-Metal Oxides from Metal-Organic Precursors Chem. Rev. 93, 1205(1993).
- [13] R.L. Hines, "Atomistic simulation and ab-initio studies of polar solids", thèse de doctorat, University of Bristol, Angle Terre(1997).

- [14] J. B. Goodenough, "The two components of the crystallographic transition in SrTiO₃," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 3, no. 4, pp. 490-500(1971).
- [15] F.Z. Fadil, T. Lamcharfi, F.Abdi, and M.Aillerie, *Cryst.Res. Technol.* 46 4, 368 – 372 (2011).
- [14] A.Khareif, Synthèse, caractérisation et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}LazCa_x [(ZryTi_{1-y})_{0.75}(Sb)_{0.25}]O_3$, Mémoire de Magister, Université Mentouride Constantine, Constantine(2012).
- [16] C.Y. Benaissa, Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC₃ Etude du premier principe, Thèse, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Mostaganem(2018).
- [17] J. W. Fergus, "Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, pp. 1169-1179(2007).
- [18] J.-S. Kim, S.-G. Yoon, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18,216-220(2000).
- [19] J. K. Kim , S. S. Kim, W. J. Kim, *Materials Letters*, 59,4006 – 4009(2005).
- [20] S. D. Stranks and H. J. Snaith, "Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices," *Nature nanotechnology*, vol. 10, p. 391(2015).
- [21] K. Wang, G. Li, S. Wang, S. Liu, W. Sun, C. Huang, et al., "Dark-Field Sensors based on Organometallic Halide Perovskite Microlasers," *Advanced Materials*, vol. 30, p. 1801481(2018).
- [22] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, "Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure," *Nature*, vol. 395, p. 677(1998).
- [23] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu, "Colossal magnetoresistance manganite perovskites: relations between crystal chemistry and properties," *Chemistry of materials*, vol. 10, pp. 2641-2652(1998).
- [24] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, et al., "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃," *Science*, vol. 342, pp. 344-347(2013).
- [25] Francis Lévy, *Physique et technologie des semi-conducteurs*, première édition,2(1995).

- [26] J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, Introduction à la science des matériaux, troisième édition, 402-403(1999).
- [27] I. Chadli, Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol-gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2017).
- [28] H. Ohta, H. Hiramatsu. Fabrication, Characterization, and Modulation of Functional Nanolayers, *Patr III. Nanoinformatics*, 207-235(2018).
- [29] C. Xin, P. Veber, M. Guennou, C. Toulouse, N. Valle, M. C. Hatnean, G. Balakrishnan, R. Haumont, R. S. Martin, M. Velazquez, A. Maillard, D. Rytz, M. Josse, M. Maglionebc, J. Kreiselai, *Cryst. Eng. Comm.*, 21, 502–512(2019).
- [30] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, Q. Xin, *J. of Alloys and Compounds* 459, 103–106(2008).
- [31] W. Jia, W. Xu, I. Rivera, A. Pérez, F. Fernandez, *Solid State Communications* 126, 153–157(2003).
- [32] E. Pinel, P. Boutinaud, R. Mahiou, *J. of Alloys and Compounds*, 380, 225–229(2004).
- [33] K. Dhahri, M. Bejar, E. Dhahri, M.J. Soares, M.F.P. Grac, M.A. Sousa, M.A. Valente, *Chemical Physics Letters* 610–611, 341–344(2014).
- [34] Y. Shogo, KTN crystals open up new possibilities and application, 7,1-5(2009).
- [35] A. Sayyadi-Shahraki, E. Taheri-Nassaj, H. Sharifi, Justin Gonzales, T. Kolodiazhnyi, N. Newman, *J. Am. Ceram. Soc.* 101,1665–1676(2017).
- [36] J. Wang, S.-Q. Shi, L.-Q. Chen, Y. Li, T.-Y. Zhang, *Acta Materialia* 52,749–764(2004).
- [37] X. Wang, J. Zhou, J. Song, J. Liu, N. Xu, Z. L. Wang, *Nano Lett.*, 6, 2768-2772(2006).
- [38] T. H. Brockmann, *Theory of Adaptive Fiber Composites*, Springer, 205(2009).
- [39] T. Kleckers, *Electrical Strain Gauges, Piezoelectric Sensors or Fiber Bragg Sensors for Force Measurement: Prospects and Potentials*, AMA Conferences, pp. 21-27(2013).
- [40] H. Rétot, A. Bessière, A. Kahn-Harari, B. Viana, *Optical Materials*, 30, 1109–1114(2008).

- [41] Morris, Madeleine Rachel. Barium Titanate: Photophysics, Photocatalysis & the Influence of the Ferroelectric Effect. A Doctoral Thesis, pp. 128(2018).
- [42] V. Raghavan, Material Science and Engineering. PHL Learnt private Limited, Delhi, india, p, 463(2015).
- [43] J. Kreisel, W. Kleemann, R. Haumont, Reflets de la Physique 8,10-13(2008).
- [44] F. L. R. LEPRINCE-RINGUET, «Matériaux ferromagnétiques usuels,» Techniques de l'ingénieur,(1994).
- [45] J. Bansmann, S.H. Baker, C. Binns, J.A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes-Davila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, G.M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K.N. Trohidou, J. Tuailon, Y. Xie, Surface Science Reports, 56,189–275(2005).
- [46] Mlle. Amel BELKEBIR, Modélisation-Identification Paramétrique de L'hystérésis Magnétique, Mémoire de Magister, Université de Batna, Novembre (2006).
- [47] P. Georges « Introduction à l'étude du magnétisme », Université de Paris. École Supérieur d'Électricité, (1966).
- [48] T.L. Etienne Magnétisme, Tome I : Fondements, Collection Grenoble sciences, 92 – 94(1999).
- [49] R. Pierre Curie: deux couples radioactifs. Les génies de la science, novembre (2001-2002).
- [50] W. F. Brown, "Thermal activation of the reversal of the magnetization in a ferromagnet," Physical Review, vol. 130, no. 5, pp. 1677-1686(1963).

Chapitre II

Méthode de Calcul

II.1. Introduction

Il est possible d'étudier le comportement de la matière au niveau atomique à l'aide d'une simulation de la distribution des électrons. Alors, la théorie fonctionnelle de la densité [1,2] est utilisée pour analyser et décrire les propriétés structurales et électroniques des matériaux physiques, La théorie DFT est basée sur les solutions possibles de l'équation de Schrödinger.

II.2. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger [3] est l'un des principes les plus importants de la physique quantique, Cette équation a été introduite théoriquement par Schrödinger en 1925, L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit sous la forme suivante :

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

Où \hat{H} représente l'opérateur Hamiltonien, Ψ est une fonction d'onde et E est l'énergie totale.

L'hamiltonien \hat{H} associé à un dispositif comportant plusieurs particules en interaction (N noyaux et n électrons) se compose de cinq termes : le terme relatif à l'énergie cinétique du noyau, le terme relatif à l'énergie des électrons, le terme relatif à la répulsion électron – électron, le terme relatif à l'attraction du noyau -électron et le terme répulsion noyau- noyau.

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{II.2})$$

Dans laquelle les termes \hat{T}_n , \hat{T}_e , \hat{V}_{nn} , \hat{V}_{ne} et \hat{V}_{ee} correspondent à :

$$\text{➤ } \hat{T}_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 . \text{ L'énergie cinétique des noyaux,} \quad (\text{II.2a})$$

$$\text{➤ } \hat{T}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 . \text{ L'énergie cinétique des électrons,} \quad (\text{II.2b})$$

$$\text{➤ } \hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} . \text{ L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,} \quad (\text{II.2c})$$

$$\text{➤ } \hat{V}_{ne} = - \sum_{I,j} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_I - \vec{r}_j|} . \text{ L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,} \quad (\text{II.2d})$$

$$\text{➤ } \hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} . \text{ L'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux,} \quad (\text{II.2e})$$

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Afin de trouver des solutions à l'équation de Schrödinger (II.1), il y a plusieurs étapes, la première étape est l'approximation de Born-Oppenheimer [4] qui est basée sur le fait que la

masse du noyau cellulaire du noyau quantique dépasse l'électron. L'énergie cinétique du noyau peut être abandonnée et l'énergie répulsive entre les noyaux peut être abandonnée en tant que constante. Ainsi, l'hamiltonien pour le système peut être simplifié en fonction des coordonnées électroniques uniquement. Sur cette base, l'équation de Schrödinger prendra la forme suivante :

$$\hat{H} = T_e + V_{en} + V_{ee} \quad (\text{II.3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est réduite le nombre des variables de l'équation de Schrödinger, mais la solution pour cette l'équation reste sur le degré de complexité. Des estimations plus approximatives sont nécessaires pour résoudre ce problème

II.2.2. Approximation de Hartree

Hartree approximation [5] est le remplacement de l'interaction de chaque électron entre eux par l'interaction avec un champ moyen créé par le noyau et la somme des autres électrons, ce qui veut dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. Où l'hamiltonien s'écrit comme la somme des hamiltoniens décrivant un électron

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.4})$$

Alors

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II.5})$$

$U_i(r_i)$: représente l'énergie potentielle de l'électron (i) sujet à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons

$V_i(r_i)$: représente le champ effectif de Hartree.

Par conséquent, Fonction d'onde de l'ensemble du système électronique, en une forme de produit de la fonction d'onde pour chacun des électrons et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies pour tous les électrons, c'est-à-dire :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \prod_{i=1}^n \psi_i(r_i) \quad (\text{II.6})$$

Mais tandis que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques, ce qui est négligé par Hartree. Afin de remédier ce problème.

II.2.3. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Fock[6] est une prolongation de l'approximation de Hartree pour englober la symétrie de permutation de la fonction d'onde qui mène à l'interaction d'échange. À cause du principe d'exclusion de Pauli, qui prescrit que la fonction d'onde totale d'un système doivent être asymétrique sous de substitution de particules. La théorie de Hartree Fock est l'une des approximations les plus faciles d'une solution Hamiltonienne multi-corps, Elle est fondée à partir d'une approximation simple de la fonction d'onde multi-corps réelle. Ainsi, la fonction d'onde des électrons s'écrit comme un déterminant de Slater[7] de N spin-orbitals :

$$\psi_e = \psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_1(r_n) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_2(r_n) \\ \psi_n(r_1) & \psi_n(r_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.7})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation.

Plusieurs approches ont été développées pour contourner la méthode de Hartree-Fock et prendre en compte les corrélations électroniques. L'une des approximations les plus importantes dans le système électronique monoculaire est est l'approximation de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [8-11] qui fournit la réduction du problème a de nombreux corps dans un problème avec un domaine efficace.

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode de simulation qui permet de prévoir les propriétés des molécules et des matières. C'est la méthode idéale pour examiner la structure électronique des systèmes à structures multiples et dépend de la détermination de la densité électronique d'un système particulier au lieu de sa fonction d'onde. Fermi[12] et Thomas[13] la nature fondamentale de la densité électronique est appliquée sur des atomes, où les premières idées ont été fournies pour la théorie fonctionnelle de la densité dans les travaux de Thomas et février en 1927 et ont également montré Dirak[14] comment intégrer des échanges dans cette image.

II.3.1. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Cette théorie a été élaborée en 1964 par Hohenberg et Kohn[15] et se compose de deux théories

Théorème 1 : La première proposition de Hohenberg et Kohn était que l'énergie de l'état fondamental ne dépend que de la densité électronique, Ce qui veut dire que c'est la fonction de la densité électronique. L'énergie de l'état fondamental du système s'écrit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) d^3r. \quad (\text{II.8})$$

Où

$\rho(r)$: la densité électronique

$F[\rho(r)]$: représente une fonction universelle de la densité électronique ρ

$\int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) d^3r$: représente l'interaction noyaux-électrons.

Théorème2 : L'énergie fonctionnelle totale de n'importe quel système multi particulaire a un minimum correspondant à l'état fondamental et à la densité des particules de l'état fondamental. Ce qui rend l'énergie de l'état fondamental de la formule suivante :

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

Où

ρ_0 : Densité de l'état fondamental.

En réduisant l'énergie de la fonction $E[\rho(r)]$ au minimum, l'énergie de l'état fondamental est obtenue :

$$\frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho} = 0 \quad (\text{II.10})$$

C'est grâce à ces deux théories que la résolution de l'équation de Schrödinger est théoriquement possible en utilisant la densité électronique comme variable principale.

II.3.2. Théorème de Kohn et Sham

Walter Kohn et Le Sham ont suggéré le formalise pratique d'utiliser la théorie fonctionnelle de la densité en 1965[16], ils ont supposé le concept d'un système fictif de N électrons

indépendants ayant la même densité électronique dans son état fondamental $\rho_0(r)$. L'importance de ce système fictif réside dans le fait que les expressions de l'énergie cinétique et potentielle sont connues, ce qui facilite la résolution de l'équation de Schrödinger pour le système réel. Après, ils ont montré que pour que ce soit le cas, ces électrons doivent être immergés dans un potentiel externe efficace V_{eff} , il s'agit de la première équation de Kohn et Sham. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E[\rho(r)]$ s'écrit sous la forme :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (II.11)$$

Où

$T_0[\rho(r)]$: est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interagissant,

$E_H[\rho(r)]$: désigne le terme de Hartree (interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge,

$E_{xc}[\rho(r)]$: est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique appelée énergie d'échange-corrélation,

$V_{ext}[\rho(r)]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme énergie cinétique et le terme Hartree ont joué un rôle fondamental dans la description des états des électrons libres et étaient les plus importants pour aborder l'interaction des électrons. Dans la fonction d'énergie d'échange et de corrélation $E[\rho(r)]$, la différence entre l'énergie cinétique réelle et l'énergie des électrons n'ayant pas réagi, ainsi que la différence entre l'énergie Hartree et l'énergie d'interaction réelle, sont prises en compte. Alors l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \varphi_i(r) + V_{eff}(r) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (II.12)$$

Avec φ_i est la fonction d'onde propre à une particule, ε_i est l'énergie d'une orbitale Kohn-Sham. Lorsque les particules fictives sont soumises à un potentiel efficace $V_{eff}(\vec{r})$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (II.13)$$

Où

$V_H(r)$: le potentiel de Hartree, ou potentiel coulombien d'interaction classique entre les particules de gaz électronique

$V_{XC}(r)$: le potentiel d'échange-corrélation

Ces deux termes s'expriment assez simplement en termes de densité électronique[17,18].

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{II.14})$$

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.15})$$

Ainsi, cela explique de quelle manière la densité est obtenue à partir des N fonctions mono électroniques φ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.16})$$

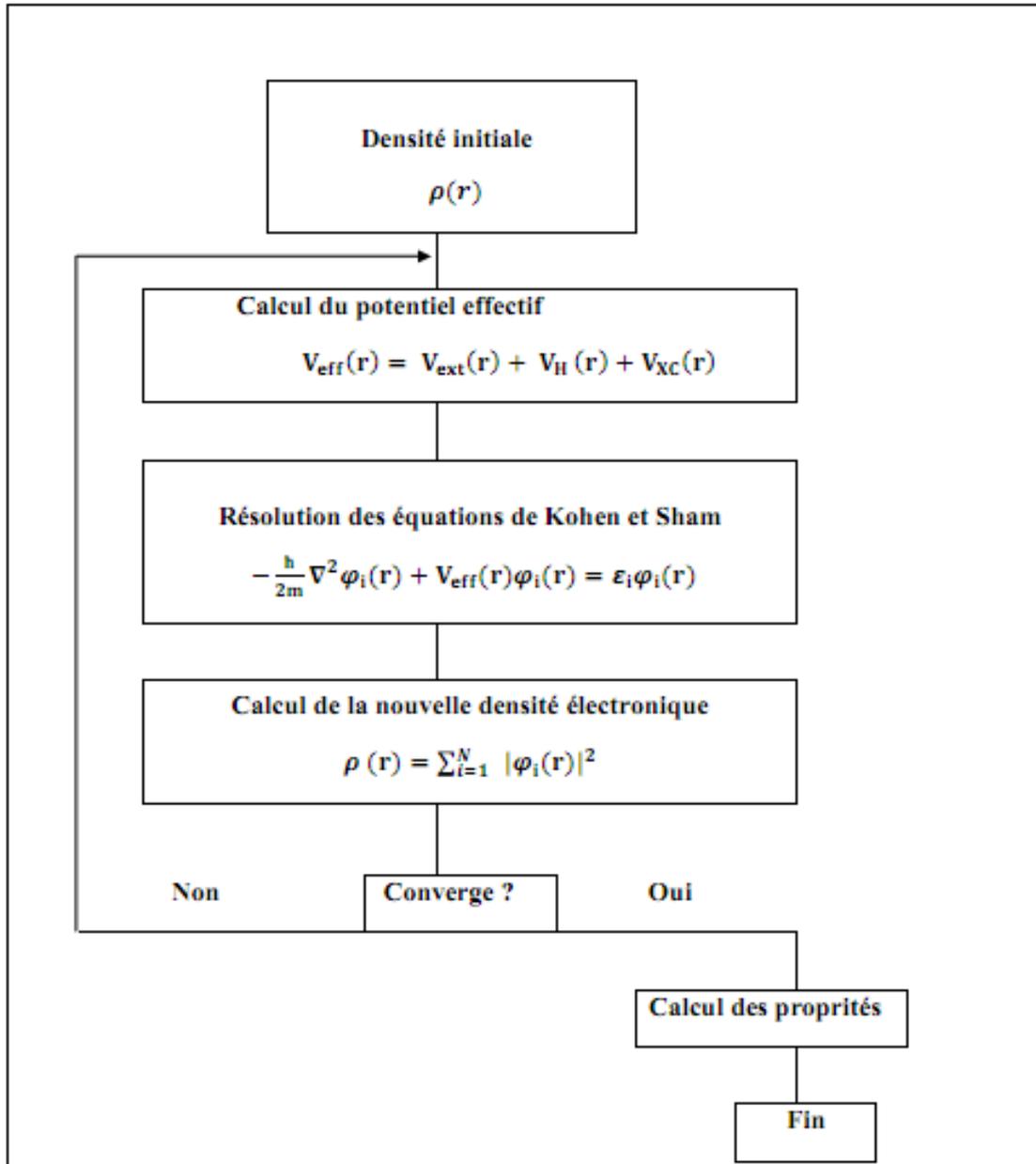


Figure II.1 : Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham

Le problème de l'interaction des électrons a été remplacé par le problème de l'interaction des électrons indépendants avec la densité électronique totale, et c'est ce qui fait que les transformations de Kohn et Sham sont des transformations exactes. Ce qui simplifie considérablement les calculs.

Tous les termes d'énergie et leurs potentiels correspondants peuvent être évalués dans la méthode de Kohn et Sham, mais le terme d'échange-corrélation est la source des problèmes.

II.4. Traitement de terme d'échange et corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn-Sham [16] reste correcte dans sa formation. Mais pour résoudre le problème multi-corps il est nécessaire de connaître la possibilité exacte d'échange de corrélation $E_{XC}[\rho]$ qui dépend d'un certain nombre d'approximations.

II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [19] est fondée sur le modèle de gaz uniforme des électrons où la densité varie très lentement. Ainsi, l'énergie d'échange et corrélation totale du système peut s'écrire :

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

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité $\rho(r)$.

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (\text{II.18})$$

Par la fonction d'échange de Dirac [20], l'expression analytique de l'échange d'énergie est connue exactement.

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{4/3}(r) \quad (\text{II.19})$$

Les approximations LDA modernes sont souvent très similaires et ne diffèrent que par la manière dont leurs contributions de corrélation s'intègrent dans les données de gaz d'électrons libres multicorps. D'autres paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Perdew-Zunger[21], Perdew-Wang[22] et Vosko-Wilk-Nusair[23].

II.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La LDA a donné des résultats fiables, dans de nombreux cas, mais était moins précis dans les résultats expérimentaux dans d'autres. La plupart des corrections de LDA sont basées sur l'idée de prendre en compte les différences locales de densité. Pour cette raison, un gradient

de densité électronique a été inclus, résultant en une approximation du gradient généralisé GGA[24](General Gradient Approches), où l'énergie d'échange et de corrélation est fonction de la densité électronique et du gradient. Les résultats GGA sont bien meilleurs que LDA pour les liaisons covalentes et les systèmes faiblement liés. La forme fonctionnelle de GGA est considérée pour corriger l'échange et la corrélation entre LDA. La GGA est formé en remplaçant la fonction $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ par une double fonction locale dont les paramètres sont déterminés en fonction de la densité et de l'amplitude de son gradient. De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.20})$$

Avec $\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation de chaque électron dans un système d'électrons en interaction de densité inhomogène.

Les contributions d'échange et de liaison sont souvent développées séparément.

$$E_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) = \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{II.21})$$

Les approximations GGA sont généralement développées selon deux processus différents. Le premier comporté en la construction expérimentale d'interpolation numérique de résultats expérimentaux obtenus sur un nombre suffisant de molécules, Voici quelques exemples des fonctionnelles telles que Becke (notée B)[25] , Perdew-Wang (PW) [27] ou Perdew-Wang modifié (mPW)[26,28] réalisé à base de cette procédure. Quant à la seconde procédure, elle est basée sur les lois de la mécanique quantique comme les fonctionnelles d'échange de Becke(notées B88) [29], Perdew (P) ou Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [24,30].

II.4.3. Les approximations LSDA et SGGA

La densité électronique liée à la polarisation du spin pour les systèmes magnétiques [31-33]. Alors que la densité positive d'électrons ($\rho \uparrow$) est différente de la densité négative d'électrons ($\rho \downarrow$). L'approximation locale de la densité de spin LSDA est donnée par l'expression suivante:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(r)\rho \downarrow(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(r)\rho \downarrow(r)] d^3r \quad (\text{II.22})$$

Aussi, l'approximation de gradient généralisé de spin SGGA est donnée par l'expression suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho \uparrow (r)\rho \downarrow (r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow (r), \nabla\rho \downarrow (r)]d^3r \quad (\text{II.23})$$

Les approximations de la densité de spin sont souvent efficaces (LSDA, SGGGA). Néanmoins, elles présentent certains inconvénients, comme une sous estimation systématique des paramètres du réseau et produit de très petits écarts pour les semi-conducteurs et les isolants.

II.4.4. Approximation DFT+U

Pour obtenir de bons résultats, les approximations de la fonctionnelle de la densité d'état doivent être capable pour simuler convenablement tous les systèmes. Les approximations infructueuses subsistent dans le calcul des oxydes de métaux de transition et des terres rares. Ces approximations ne prennent pas en compte les effets de corrélation présents dans les couches localisées partiellement remplies pour terres rares (f) et métaux de transition (d). Pour résoudre ce problème, un fichier LDA et GGA a été modifié en ajoutant le terme Hubbard [34] dans l'énergie d'échange et corrélation des électrons des sous couches d et f incomplètes. En ajoutant un terme Hubbard, on obtient la LDA+U et la GGA+U [35,36]. DFT+U permet d'introduire une correction d'énergie à la fonction DFT indiquée par :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad (\text{II.24})$$

Avec E_{Hub} représente une correction de l'énergie d'interaction électron-électron et E_{dc} représente terme de double calcul qui corrige les contributions à l'énergie totale incluse dans les deux E^{DFT} et E_{Hub} . L'énergie de l'orbital est alors :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{l,l,m,\sigma} \frac{(U_{ll}-J_{ll})}{2} (n_{llm\sigma} - n_{llm\sigma}^2) \quad (\text{II.25})$$

Le terme $n_{llm\sigma}$ est les nombres d'occupation des orbitale de Kohn-Sham, le paramètre U_{ll} site Coulomb et le paramètre J_{ll} correspond à une énergie d'échange.

II.4.5. La méthode mBJ (modified Becke-Johnson)

Dans les calculs d'échange de corrélation, les approximations LDA et GGA sous-estiment la valeur de l'énergie de gap par rapport à la valeur expérimentale de l'énergie de gap. Pour améliorer les résultats et la correction de la bande interdite, des approches sont proposées parmi lesquelles une nouvelle forme du potentiel d'échange. Tran et Blaha [37] ont suggéré un système alternatif pour améliorer le calcul de la bande interdite dans la DFT en modifiant les potentiels de Becke-Johnson. Il est appelé potentiel TB (Tran-Blaha) aussi appelé potentiel

mBJ (potentiel Becke Johnson modifié) qui est comme suit :

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(r) = v_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.26})$$

Avec :

ρ_{σ} : représente la densité des électrons,

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

t_{σ} : représente la densité de l'énergie cinétique,

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

$v_{x,\sigma}^{BR}$ représente le potentiel de Becke-Roussel (BR) [38] qui a été suggéré pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange,

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{II.29})$$

b_{σ} : est représenté par relation suivant :

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

x_{σ} : est obtenu en fonction d'une équation non linéaire,

Tran et Blaha ont ajouté un paramètre c pour modifier les coefficients relatifs des deux termes du potentiel BJ. Le potentiel modifié (TB-mBJ) se transforme en :

$$v_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = c v_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.31})$$

Le paramètre c est déterminé par la formule ci-dessous :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.32})$$

Avec α , β s'agit de deux paramètres indépendants dont les valeurs sont : $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$. Les deux paramètres sont déterminés en fonction des résultats expérimentaux[39]. V_{cell} est le volume de la maille élémentaire.

II.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Les méthodes d'ondes planaires sont largement utilisées dans les calculs de structures électroniques car elles améliorent la convergence des calculs en accroissant leurs dimensions. Ainsi, elles aident à résoudre les équations de Kohn-Sham. Elle est très générale et bien adaptée à de multiples problèmes. La méthode FP-LAPW[40] (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave), qui a été mise au point par Andersen[41], est principalement une amélioration de la méthode connue sous le nom de APW (Augmented Plane Wave) mise au point par Slater[42,43].

II.5.1 La méthode APW

Grâce à l'observation de Slater [42]. Une méthode APW a été développée pour la description du potentiel cristallin. Au voisinage des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont semblables à ceux d'un atome ; ils sont très variables mais selon une symétrie sphérique. tandis que entre les atomes, les fonctions de potentiel et d'onde sont plus lisses. Selon les notes de Slater, une cellule unitaire peut être divisée en deux régions (Figure II.1) :

- La première région s'appelle : la région Muffin-Tin (MT), qui se rapproche du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde se présentent sous la forme "Muffin-Tin" (MT) le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques MT de rayon $R\alpha$. Par conséquent, les solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT.
- La deuxième région s'appelle : la région interstitielle (I) localisé entre les atomes où le potentiel est considéré comme constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes.

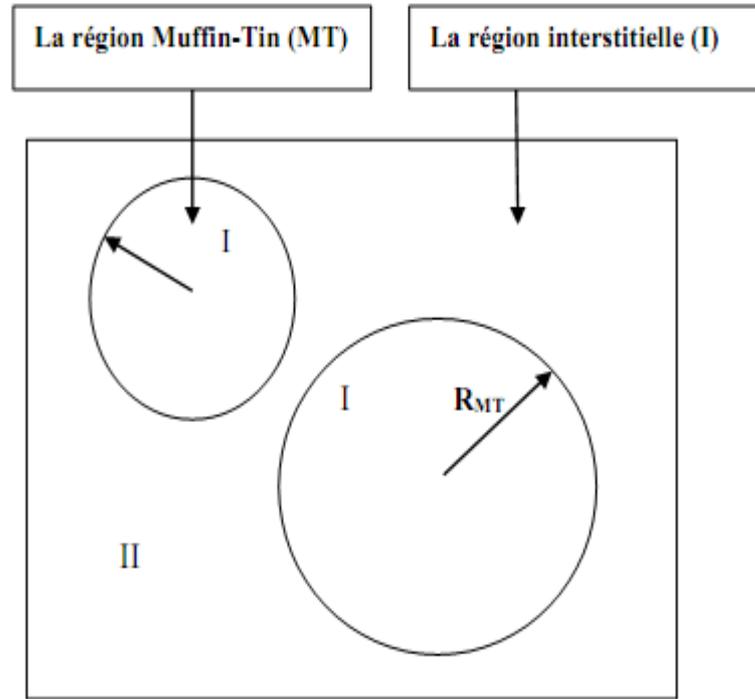


Figure II.2 : Partition de l'espace en accord avec la méthode APW

Alors la fonction radiale, $\varphi(r)$ est de la forme suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm}(r) U_l Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Où R_α est le rayon de la sphère MT A_{lm} et C_G sont les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} et Ω est un volume de la maille unitaire. La fonction est une solution de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale écrite sous la forme :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.34})$$

où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales déterminées par l'équation (I.34) sont automatiquement perpendiculaires à tout état du même hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère [43], selon l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.35})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 , respectivement. Le recouvrement étant réalisé en employant la formule (I.35) et en l'intégrant celle-ci par partie. Néanmoins, pour garantir la continuité aux frontières du domaine dans la méthode APW. Les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont exprimés comme suit :

$$A_{lm} = \frac{4\pi l'}{\Omega^2 U_l(R)} \sum_G C_G J_l (|K + G|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.36})$$

R est le rayon de la sphère et l'original est tiré du centre de la sphère et les coefficients A_{lm} sont obtenus à partir de ceux des ondes planes G et les paramètres de l'énergie E_l , Cependant, les paramètres de l'énergie E_l sont variables dans la méthode APW. Les fonctions individuelles sont constituées d'ondes planes dans la région interstitielle et de fonctions radiales dans les champs d'ondes planes augmentés (APW) qui sont représentés par l'indice G . La méthode APW pose certains problèmes concernant la fonction radiale car les coefficients A_{lm} comportent le terme $U_l(R)$ au dénominateur. On peut trouver des valeurs de l'énergie E_l à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $U_l(R)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront séparées. On est ici dans le problème de l'asymptote. La fixation de E_l entraîne le fait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Grâce à tout ce qui précède, de nombreuses modifications ont été apportées à la méthode APW, par exemple ce qu'il a suggéré Koelling[44] et Andersen[41] .

II.5.2 Principe de la méthode LAPW

Pour obtenir de bons résultats, quelques ajustements ont été effectués, où plusieurs fonctions radiales sont choisies pour posséder la même dérivée logarithmique. Koelling[45] a suggéré une alternative dans laquelle on peut utiliser deux fonctions radiales qui possèdent une valeur zéro à la limite de la sphère. Les fonctions sont obtenues en résolvant l'équation radiale soumise à ces conditions aux limites et elles sont adaptées aux ondes planes permettant d'obtenir la continuité des fonctions de base et de leurs dérivées premières. Après les travaux de Koelling , Anderson[41] a suggéré une méthode à laquelle les fonctions de base

et leurs dérivées sont continues en ajustant la fonction radiale, et sa dérivée avec le réglage du paramètre E_l , comme écrit dans l'équation (I.37) :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

B_{lm} sont les coefficients de la dérivée à la fonction U_l . Alors que leurs dérivés satisfont dans l'équation suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.38})$$

Les fonctions LAPW sont plus appropriées que les fonctions APW à l'intérieur des sphères, mais dans les zones interstitielles, ce ne sont que des ondes planes comme dans la méthode APW. Bien qu'il y ait peu de différence entre E_l et l'énergie de la bande électronique E , la sommation linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW formées d'une seule fonction radiale. Donc, la fonction U_l est développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de son énergie E_l :

$$U_l(r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II.39})$$

Où : $O(E - E_l)^2$ est l'erreur quadratique énergétique.

L'erreur introduite dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie de bande, est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$, respectivement. Les fonctions LAPW constituent une bonne base permettant, avec un seul E_l pour obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie [46], et cela peut ne pas être possible, il est donc possible de diviser la fenêtre énergétique en deux parties, et c'est une grande simplification en comparaison avec à la méthode APW. Alors, si $U_l = 0$ à la surface de la sphère, sa dérivée sera $\dot{U}_l \neq 0$. Par conséquent, le problème de continuité à la surface de la sphère MT ne sera pas dans la méthode LAPW.

II.5.3 Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total[47] FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ou de la densité de charge. Au lieu de cela, ils sont développés en

harmoniques de réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Cette méthode garantit donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et permet de le développer sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{i(K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

On développe de la même manière la densité de charge sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{i(K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

II.6. Le code WIEN2K

P. Blaha et K. Schwartz ont développé le code de simulation WIEN [48-51]. Ce code a été utilisé pour calculer les solides périodiques. Il utilise la méthode FP-LAPW comme groupe de base dans la résolution des équations de Kohn-Sham. Le calcul est axé sur l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états de cœur des états de valence et le produit adimensionnel $R_{\text{MT}} K_{\text{max}}$, où K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde de la base employée pour la description de tout le système des électrons qui se trouvent dans l'espace entre les sphères atomiques.

Le paquet Wien2k fonctionne sous un système d'exploitation LINUX et il est rédigé en FORTRAN90. Il se compose de plusieurs programmes indépendants reliés entre eux par le SHELL SCRIPT. Le déroulement et le fonctionnement des différents programmes WIEN2k sont décrits comme suit les étapes :

La première étape est l'initialisation qui commence par la création d'un fichier d'entrée case.struct, où ce fichier comprend tous les éléments de la structure comme le type de réseau, le groupe d'espace, les paramètres de la maille et les positions des atomes à l'intérieur de la maille. Ensuite on peut réaliser l'initialisation avec la commande de ligne init_lapw, qui se compose de la mise en œuvre d'une série de programmes accessoires suivant :

NN : Il s'agit d'un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins, aide à déterminer le rayon atomique et vérifie le chevauchement des sphères de muffin tin.

SGROUP : Ce programme prend les données de "case.struct" et détermine le groupe d'espace et tous les groupes de points des sites non équivalents et crée un nouveau fichier de structure avec le type de réseau adapté.

SYMMETRY : Ce programme produit les opérations de symétrie du groupe spatial et les inscrit au fichier "case.struct_st". En outre, il détermine le groupe ponctuel de chaque emplacement atomique. Finalement, il imprime les nombres quantiques (l,m) pour les harmoniques sphériques dans le fichier "case.in2_st".

LSTART : Ce sous programme qui produit les densités atomiques qui sont exploitées par DSTART et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans les calculs de structure de bande, comme par exemple LSDA, GGA, et l'énergie qui sépare les états de noyau et de valence.

KGEN : produit une k-mesh dans la zone de Brillouin. Cette mesh est inscrit dans le fichier "case.klist".

DSTART : génère une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent) par une superposition des densités atomiques produites dans la sous-programme LSTART, il écrit l'information dans le fichier "case.clmsum ". Pour les systèmes polarisés en spin, "X DSTART" peut être appelé avec la commande -up(-dn) pour produire les fichiers "case.clmup(dn)".

La deuxième étape est un cycle autoconsistant. Ce cycle SCF est lancé et répété jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée et passe par les étapes suivantes :

LAPW0 : est un sous-programme qui calcule le potentiel en tant que la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} .

ORB : permet de calculer le potentiel dépendant de l'orbite pour le modèle DFT+U.

LAPW1 : est un sous-programme qui détermine l'hamiltonien, les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice de recouvrement en utilisant une méthode de diagonalisation et qui prend le plus de temps de calcul.

LAPW2 : il calcule l'énergie de Fermi, l'expansion des densités d'électrons de valence.

LAPWDM : calcul la matrice de densité nécessaire pour le potentiel des orbitales créées par ORB.

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

MIXER : sous programme Mixe les densités électroniques des états de noyau, de semi-cœur et de valence afin de produire la densité d'entrée pour la prochaine itération. Donc, les densités d'entrée et de sortie seront mixées et le principe de convergence pourra être vérifié.

La troisième étape est la détermination des propriétés. Une fois que le calcul auto-cohérent (SCF) a été complété, les propriétés de l'état fondamental (structure de bande, densité d'état, densité de charge, propriétés optiques, etc.) sont déterminées.

II.7.Conclusion

Nous avons exposé dans ce chapitre les éléments de calcul qui permettront d'avancer dans ce travail. Nous indiquons les différentes méthodes et estimations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Nous avons discuté des fondements essentiels de la DFT et des différentes approches utilisées pour calculer l'énergie et le potentiel d'échange-corrélation, comme l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA), les approximations LDA et GGA avec correction de Hubbard et le potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ . La méthode du potentiel complet FP-LAPW a également été expliquée et appliquée dans le code wien2k.

Références

- [1] W. Yang and R.G Parr, Oxford University Press (1989)
- [2] M. Payne, M. Teter, D. All, T. Arias and J. Joannopoulos, *Reviews of Modern Physics* 64, 4, 1045-1097 (1992).
- [3] E. Schrödinger, *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*, *Phys. Rev.* 28, 1049(1926).
- [4] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, 457(1927).
- [5] D.R. Hartree. *Proc. Cambridge. Philos. Soc.*, **24**, 328(1928).
- [6] V.A. Fock, *Z. Phys.*, **15**,126(1930).
- [7] J. C. Slater. *J.Phys. Rev. B*.36 ,57 (1930).
- [8] H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.* 178-180, 699 (1998).
- [9] F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, NewYork (1999).
- [10] W. Koch and M. C. Holthausen, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
- [11] H. Paulsen and A. X. Trautwein, *Top. Curr. Chem.* 235, 197 (2004).
- [12] E. Fermi. *Rend.Accad.Naz.Lincei.* 6, 602 (1927).
- [13] L. H. Thomas. *Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, 542 (1927).
- [14] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26, 376-385 (1930).
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964)
- [16] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, 1133(1965).
- [17] M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos *'Iterative minimisation techniques for iterative ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients'* *Rev. Mod. Phys.* 64 ,1045(1992).
- [18] R.M. Martin *'Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods'* Cambridge University Press (2004).
- [19] J.P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B*.33, 8800-8802 (1986)
- [20] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Springer-Verlag, Berlin, (1990)

- [21] P. M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1, 567 (1967).
- [22] N. Elyashar and D.D. Koelling, *Phys. Rev. B.* 13, 5362 (1976).
- [23] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992); 48, 4978(E) (1993).
- [24] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1665–1668 (1985).
- [25] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [26] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [27] E. I. Proynov, E. Ruiz, A. Vela, and D. R. Salahub, *Int. J. Quantum Chem.* S29, 61 (1995).
- [28] B. Hammer, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* 70, 3971 (1993).
- [29] D. Becke, *J. Chem. Phys.* 96, 2155 (1992).
- [30] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [31] Von Barth, U. et Hedin, L. a Local exchange-correlation potential for the spin polarized case *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, 5, p.1629-1642, 1972.
- [32] A. I. Liechtenstein, V.I. Anisimov and J. Zaanen, *Phys. Rev. B*, 52, R5467 (1995).
- [33] S. L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys and A.P. Sutton, *Phys. Rev. B*, 57, 1505 (1998).
- [34] A. Liechtenstein, V. Anisimov, and J. Zaanen, "Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators," *Physical Review B*, vol. 52, p. R5467, (1995).
- [35] V. I. Anisimov, *Strong coulomb correlations in electronic structure calculations: CRC Press*, (2000).
- [36] V. I. Anisimov, O. Gunnarsson, Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals, *Phys. Rev.* 43, 7570-7574 (1991).
- [37] Tran, F., and Blaha, P., Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, *PRL*, 102, 226401 (2009).
- [38] A. D. Becke and M. R. Rouseel, *Phys. Rev. A* 39, 3761 (1989).
- [39] D. Koller, Tran F and Blaha P, *Phys. Rev. B* 83, 195134 (2011).
- [40] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [41] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [42] J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem*, 1, 35 (1964).
- [43] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 2, Chap. 8 (1965).
- [44] D.D. Koelling, *Phys. Rev.* 88, 1049 (1969).

- [45] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [46] A. Meziani, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF₃ et KZnF₃, thèse de doctorat, université de Annaba (2012).
- [47] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys. 64, 19, 1951341 (2001).
- [48] Blaha, Peter, et al. "Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems." Computer physics communications 59.2, 399-415(1990).
- [49] P. Blaha et al. WIEN97, Technical University. Vienna, (1997).
- [50] P. Blaha et al. «An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties». Techn. Universitat. Wien, Austria, (2001).
- [51] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).

Chapitre III

Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

III. 1.Introduction

Le but de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales comme les paramètres de maillage, le module de compressibilité, etc..., ainsi que les propriétés électroniques comme les structures de bande et la densité d'états totale et partielle, Puis le moment magnétique total et partiel qui représente les propriétés magnétiques, A la fin de ce chapitre, nous discuterons des propriétés optiques. Ces calculs sont réalisés à l'aide du code WIEN2k[1], en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)[2] au sein de la fonctionnelle de la densité (DFT)[3-4] et de déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. En effet, plusieurs approximations ont été utilisées, à savoir l'approximation GGA[5], l'approximation GGA+U[6] où U est la correction de l'interaction coulombienne sur place et l'échange de la règle de Hund (J). Ensuite on utilise le potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ-GGA) [7].

III.2. Détails de calculs

Selon la méthode FP-LAPW, les fonctions d'onde de Kohn et de Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères MT pour une valeur maximale de $l_{\max}=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans cette étude qui est détaillée ici, alors que, dans la région interstitielle, les fonctions d'onde plane sont limitées à $R_{\text{mt}}K_{\max} = 8,0$ où R_{mt} est 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. La densité de charge de l'expansion de Fourier a été tronquée à $G_{\max} = 12$. La zone de Brillouin a été échantillonnée avec 500 points k

Dans ce genre de calcul, la première étape consiste à spécifier les valeurs des paramètres importants. Les rayons des muffins (*RMT*) sont exprimés en unités atomiques (u.a.). On a choisi des rayons (*RMT*) de façon à ce qu'il n'y ait pas de chevauchement des sphères de Mufin-Tin. De plus, La séparation des états de valence et de noyau est définie par une énergie de coupure de -6,0 Ry. De plus, on pense que les cycles de calcul auto-consistants convergent vers moins de 10^{-4} R. Le tableau (III.1) montre le RMT des rayons muffin-tin des éléments constitutifs des matériaux étudiés.

Chapitre III Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

Tableau III.1 : Rayons muffin-tin RMT des éléments constitutifs oxyde pérovskites orthorhombique ABO₃

Composée	EuCrO ₃	CeCrO ₃	EuCoO ₃
Rayon muffin-tin (u.a.)	Eu : 2.23	Ce : 2.25	Eu : 2.25
	Cr : 1.75	Cr : 1.90	Co : 1.75
	O : 1.59	O : 1.72	O : 1.62

III.3. Propriétés structurales

Cette étape est la principale pour développer les calculs suivants, parce que les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle se compose de la détermination des paramètres du réseau à l'équilibre (a, b, c), du module de compressibilité B et de sa dérivée B' par rapport à la pression. Les composés EuCrO₃, CeCrO₃ et EuCoO₃ sont pérovskites. Dans Cette famille de composés a une structure orthorhombique avec le groupe spatial n°62 Pnma décrit par a≠b≠c et α=β=γ.

Afin d'obtenir des paramètres de réseau équilibrés et une structure magnétique stable, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume unitaire des pérovskites orthorhombiques EuCrO₃, CeCrO₃ et EuCoO₃ pour différents volumes de configurations magnétiques (état non magnétique NM, ferromagnétique FM, antiferromagnétique AFM) en utilisant l'approximation GGA et Les résultats ainsi obtenus ont été ajustés par l'équation empirique de Murnaghan[8] qui est exprimée de la manière suivante:

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

Avec E₀, V₀, B₀ et B'₀ sont les valeurs à l'équilibre de l'énergie totale, du volume, du module de compressions et la dérivée du module de compression par rapport à pression, respectivement.

La constant du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe E(V) :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B_0' P}{B_0} \right]^{\frac{1}{B_0'}} \quad (\text{III.2})$$

On détermine le module de compressibilité au minimum de la courbe E(V) à partir de la relation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

La dérivée du module de compression par rapport à pression est donnée à partir de l'équation suivant :

$$E_V = E_0 + \frac{B_0}{B_0'(B_0'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B_0'} (V - V_0) \quad (\text{III.4})$$

Figure(III.1), Figure(III.2), et Figure(III.3), respectivement, montrent les courbes d'optimisation énergétique des EuCrO_3 , CeCrO_3 , et EuCoO_3 . Dans ces composés, nous avons découvert que l'état de phase FM est le plus stable, suivi par AFM et NM, où nous remarquons dans les composés l'état antiferromagnétique très proche pour l'état ferromagnétique par rapport à l'état non magnétique, ce par raison ils trouvent les éléments magnétique comme les terres rares (Eu, Ce) et les métaux transition (Cr, Co).

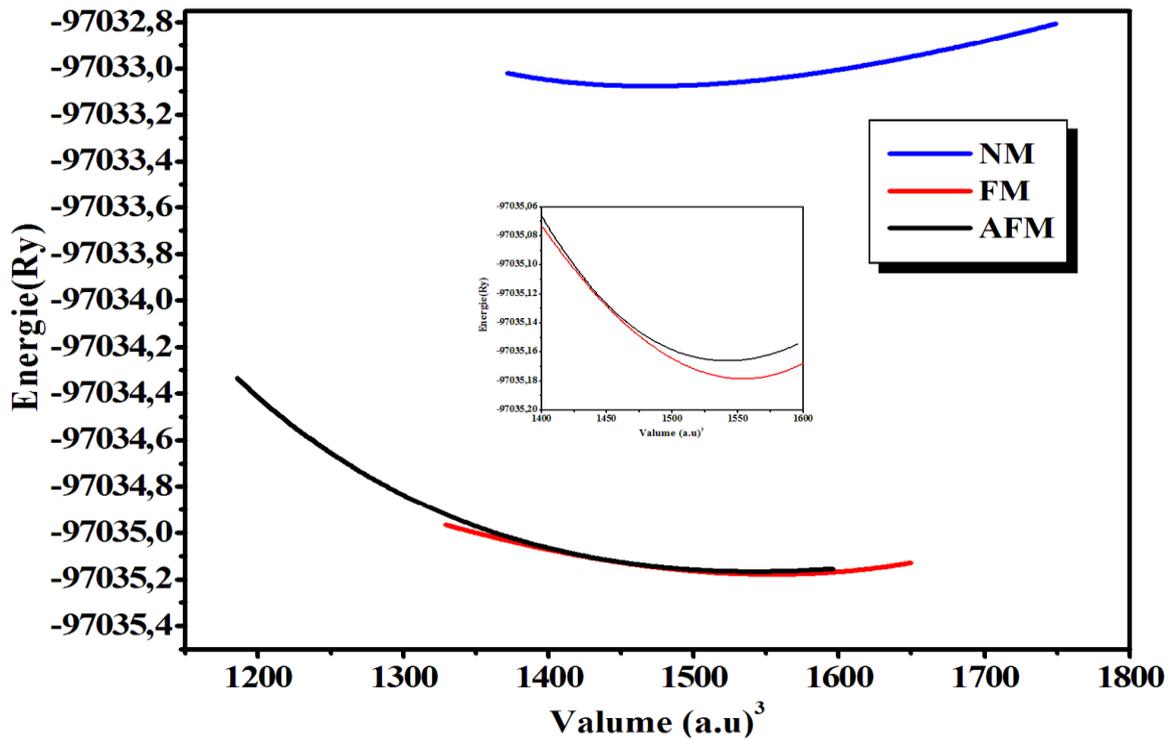


Figure III. 1 : Variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois phases pour le composé EuCrO_3

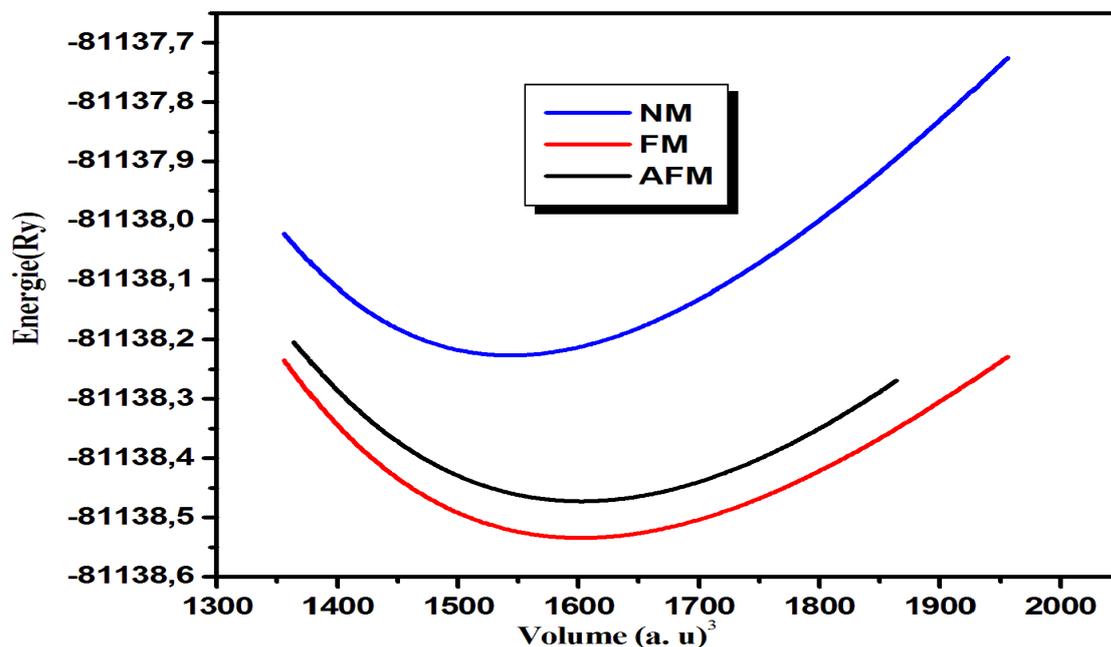


Figure III. 2 : Variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois phases pour le composé CeCrO_3 .

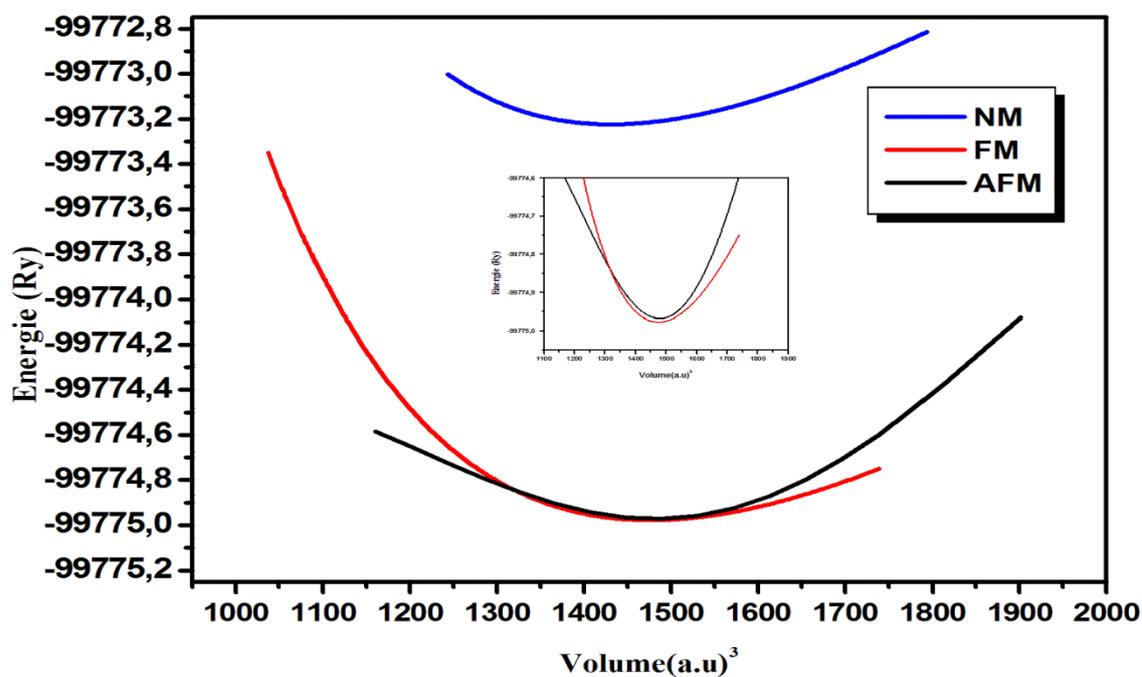


Figure III. 3 : Variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois phases pour le composé EuCoO_3 .

Chapitre III Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

Le tableau (III.2) montre les résultats des propriétés structurales des composés EuCrO_3 , CeCrO_3 et EuCoO_3 . Par ailleurs, on peut conclure que les valeurs des paramètres structurels obtenues par l'approximation (GGA-PBE) sont généralement en bon accord avec les résultats expérimentaux et d'autres études théoriques.

Tableau III.2 : Les paramètres du réseau d'équilibre (a), (b) et (c) en (\AA), le module de compressibilité (B_0) en (GPa) et sa dérivé B' des composés EuCrO_3 , CeCrO_3 et EuCoO_3

Composé	Méthode	Phase	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	B (GPa)	B'
GGA-PBE							
EuCrO₃	Notre travail	NM	5.203	5.389	7.414	214.524	5.489
		AFM	5.143	5.327	7.329	230.953	3.799
		FM	5.388	5.581	7.679	192.331	4.959
	Experimental	/	5.339 ^a	5.514 ^a	7.624 ^a		
			5.340 ^b	5.501 ^b	7.621 ^b		
			5.346 ^c	5.511 ^c	7.629 ^c		
CeCrO₃	Notre travail	NM	5.589	7.629	5.361	207.711	4.606
		AFM	5.657	7.721	5.425	175.595	3.529
		FM	5.659	7.725	5.428	168.943	4.810
	Experimental	/	5.479 ^d	7.733 ^d	5.472 ^d		
		Autre travail		5.897 ^e	7.726 ^e	5.158 ^e	169.17 ^e
	EuCoO₃	Notre travail	NM	5.362	7.518	5.259	202.519
AFM			5.430	7.612	5.325	170.382	5.000
FM			5.425	7.606	5.321	192.764	4.478
Experimental		/	5.372 ^f	7.477 ^f	5.256 ^f		
			5.383 ^g	7.481 ^g	5.256 ^g		

^aRéf. [9], ^bRéf. [10], ^cRéf. [11], ^dRéf. [12], ^eRéf. [13], ^fRéf. [14], ^gRéf. [15]

Malgré l'absence de valeurs théoriques dans les composés EuCrO_3 et EuCoO_3 , les valeurs du module de compressibilité (B_0) en (GPa) et de sa dérivée B' déterminées à partir de nos

calculs sont présentées dans le tableau (III.2) sont très favorables. Où les valeurs théoriques précédentes concordent bien avec nos résultats pour un composite CeCrO_3 .

III.4. Propriétés électroniques

À l'aide des paramètres d'équilibre obtenus, nous étudions les propriétés électroniques des composés EuCrO_3 , CeCrO_3 et EuCoO_3 , en se concentrant sur la découverte de structures de bande qui décrivent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde k . Nous les avons représenté sur les axes de symétries les plus importants dans la première zone de Brillouin pour calculer les gaps d'énergie donnés par la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence, à savoir que les propriétés de transport électronique sont largement tributaires de la structure de la bande de conduction la plus basse (BC) et de la structure de la bande de valence la plus haute (BV).

III.4.1. Structure de bande

La théorie des bandes est une représentation des différents états d'énergie que peuvent avoir les électrons dans un matériau. L'hybridation des niveaux atomiques individuels produit une bande d'énergie électronique. La bande de valence est constituée d'orbitales de liaison, tandis que la bande de conduction est constituée d'orbitales d'anti liaison. Une bande d'énergie interdite de largeur E_g sépare ces deux bandes. La différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence définit cette dernière.

III.4.1.1. Structure de bande pour le composé EuCrO_3

Les figures (III 4-6), les résultats trouvés sont calculés pendant les divers potentiels en utilisant l'approximation GGA pour améliorer les résultats donnés par l'approximation GGA+U. Ensuite, on utilise le potentiel de Becke-Johnson ajusté (mBJ-GGA), nous avons utilisé la correction GGA + U, ils sont utilisés pour ajuster la répulsion de Coulomb entre les électrons 4f fortement localisés et les électrons 3d des atomes Eu et Cr, respectivement. Les valeurs de U et J utilisées dans ce travail sont $U = 8,506 \text{ eV}$, $J = 1,109 \text{ eV}$ pour les orbitales Eu-4f [16] et $U = 4 \text{ eV}$, $J = 0,97 \text{ eV}$ pour les orbitales Cr-3d [17].

L'énergie de Fermi (E_F) est fixée horizontalement à 0,0 eV. Pour les deux méthodes GGA et GGA + U, les figures (III. 4 et 5) illustrent que EuCrO_3 est métallique à la fois pour le spin supérieur et le spin inférieur pour la raison que les bandes de valence se chevauchent avec les bandes de conduction et que quelques bandes de spin supérieur et de spin inférieur traversent le niveau de Fermi (pas de bande interdite). Dans la figure (III.6), lorsque le potentiel mBJ-GGA a été appliqué, cela confirme une bande interdite semi-conducteur autour du niveau de Fermi pour le spin supérieur et le spin inférieur. Le maximum de la bande de valence est situé au voisinage du point Γ et le minimum de la bande de conduction se trouve au voisinage du point Y. Par conséquent, le composé présente une bande, qui est égale à 0,77 eV pour le spin supérieur et 2,16 eV pour le spin inférieur. La figure (III.6) montre que le composé est semi-conducteur pour les deux spins. Par conséquent, EuCrO_3 est un semi-conducteur.

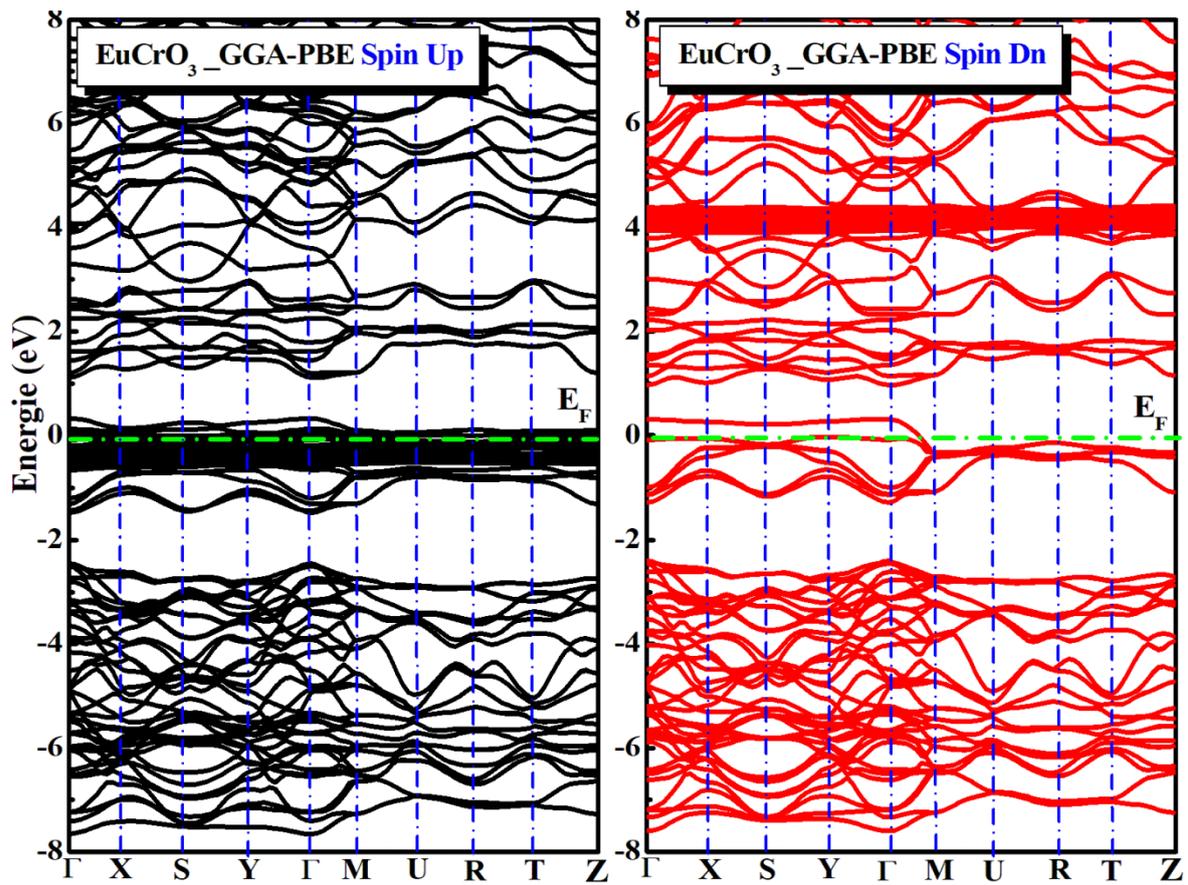


Figure III. 4 : Structure des bandes par la PBE-GGA de composé EuCrO_3 .

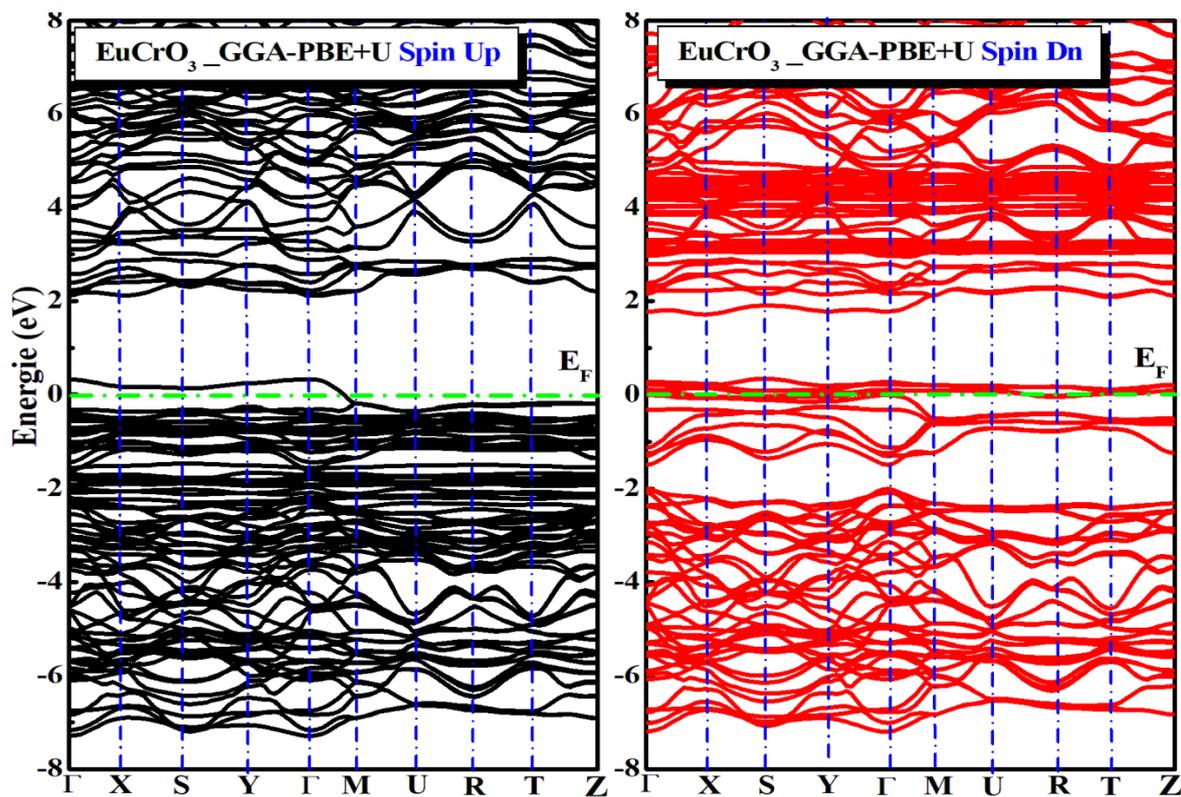


Figure III. 5 : Structure des bandes par la PBE-GGA+U de composé EuCrO_3 .

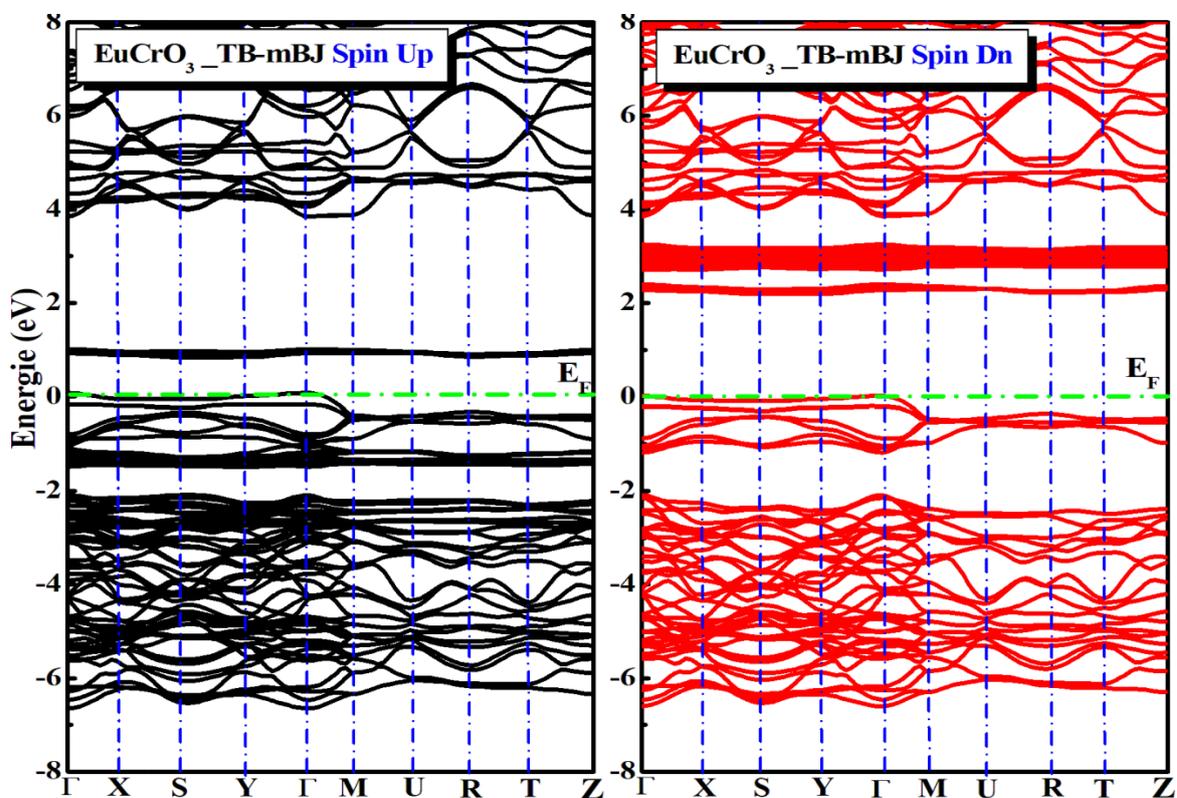


Figure III. 6 : Structure des bandes par la PBE-GGA+ TB-mBJ de composé EuCrO_3 .

III.4.1.2. Structure de bande pour le composé CeCrO_3

Les résultats acquis sont calculés à l'aide de l'approximation GGA et de la correction GGA + U dans les figures (III.7-8), ils sont donc ensuite utilisés pour corriger la répulsion de Coulomb entre les électrons Ce-4f et les électrons Cr-3d, respectivement. Les valeurs U et J suivantes ont été utilisées dans cette étude : $U = 7.07 \text{ eV}$, $J = 0.95 \text{ eV}$ pour les orbitales Ce-4f [18] et $U = 4 \text{ eV}$, $J = 0,97 \text{ eV}$ pour les orbitales Cr-3d [17]. Nous utilisons un potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ-GGA), comme le montre la figure(III.9).

Dans la figure (III.7), il apparaît un composé métallique CeCrO_3 pour les méthodes GGA. Dans quand ce sont les potentiels GGA+U et mBJ-GGA qui sont utilisés, observer les figure (III. 8 et 9), Cela indique une bande interdite semi-conducteur pour le spin supérieur et le spin inférieur autour du niveau de Fermi. Le maximum de la bande de valence est localisé au voisinage du point Γ et le minimum de la bande de conduction est localisé au voisinage du point Γ . Par conséquent, le composé possède un gap direct de 2,34 eV pour le spin supérieur et de 3,94 eV pour le spin inférieur par rapport au potentiel GGA+U, Par rapport au potentiel GGA+TB-mBJ, le gap est égal à 0,70 eV pour le spin supérieur et 4,10 eV pour le spin inférieur, le composé est semi-conducteur pour les deux spins, comme le montrent les figures (III. 8 et 9). Il en résulte que CeCrO_3 est un semi-conducteur.

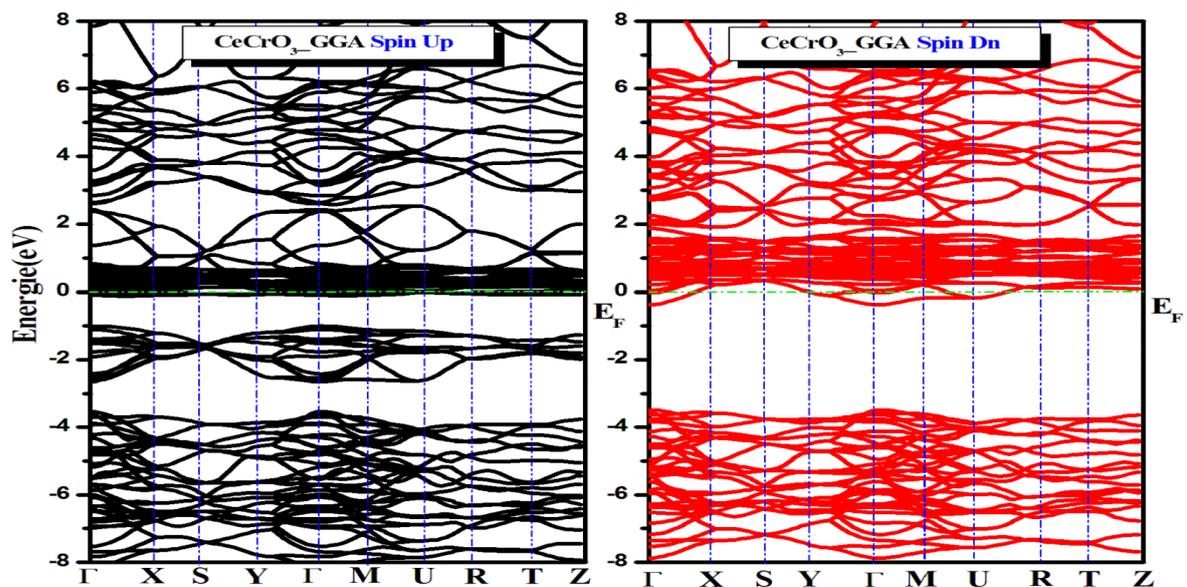


Figure III. 7 : Structure des bandes par la PBE-GGA de composé CeCrO_3

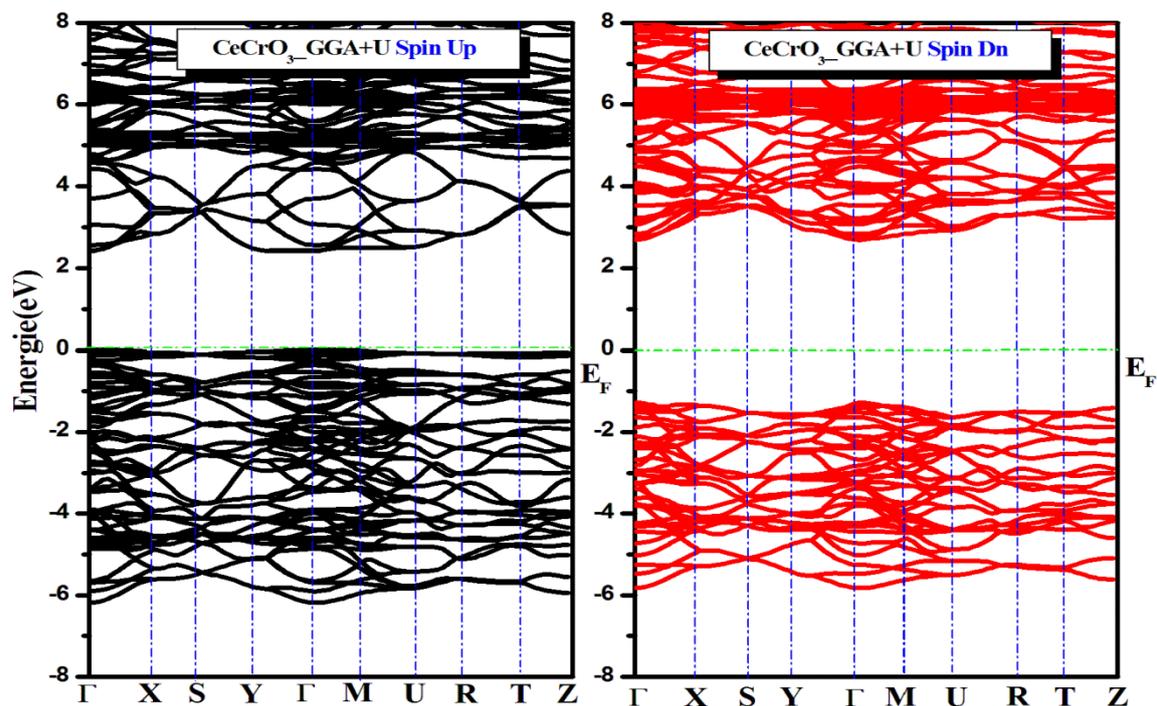


Figure III. 8 : Structure des bandes par la PBE-GGA+U de composé CeCrO_3

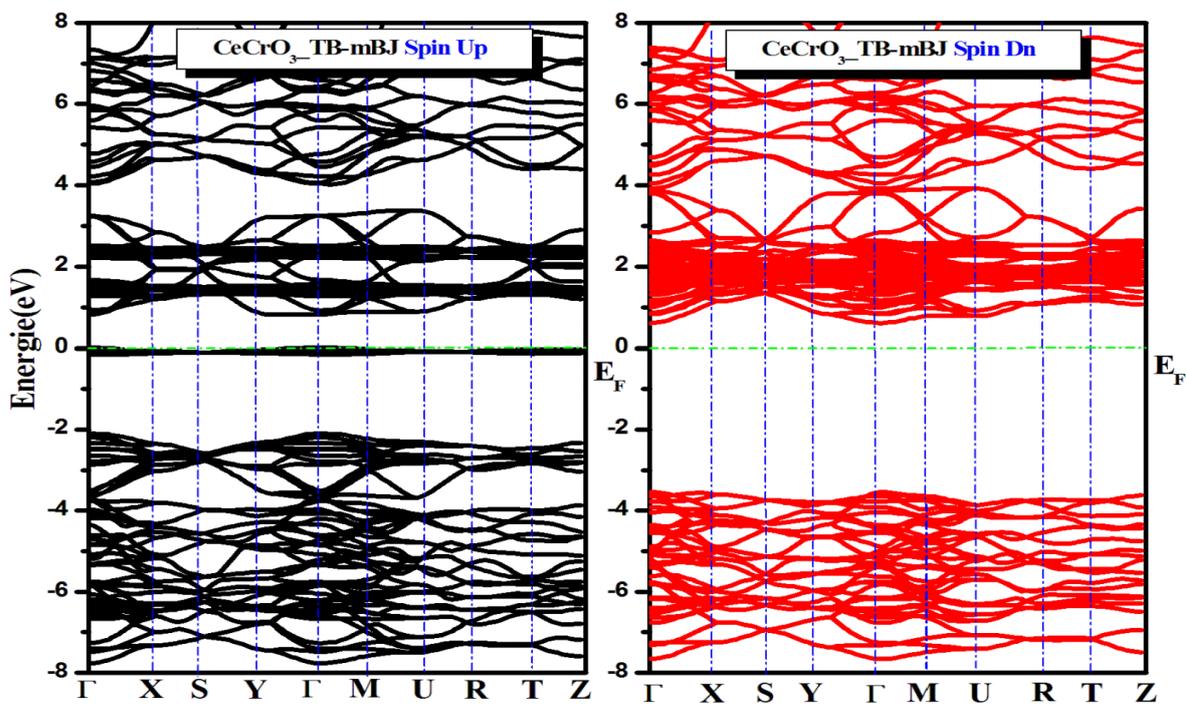


Figure III. 9 : Structure des bandes par la PBE-GGA+TB-mBJ de composé CeCrO_3

III.4.1.3. Structure de bande pour le composé EuCoO_3

Les résultats obtenus pour les différents potentiels sont calculés en utilisant l'approximation GGA et la correction GGA+ U, ainsi que potentiel Becke-Johnson modifié, comme le montrent les figures (III.10-12) (mBJ-GGA), elles sont ensuite utilisées pour rectifier la répulsion coulombienne entre les électrons 4f fortement localisés de Eu et les électrons 3d de Co. Dans cette étude, nous avons utilisé les valeurs U et J suivantes : Pour les orbitales Eu-4f, U = 7,07 eV, J = 0,95 eV [17], et pour les orbitales Co-3d, U = 3,5 eV, J = 1 eV [19-20].

Les figures (III.10 et 11) pour les techniques GGA et GGA+U montrent que EuCoO_3 est semi-métallique à la fois pour le spin supérieur et parce que les bandes de valence se chevauchent avec les bandes de conduction et que certaines bandes de spin supérieur et inférieur passent le niveau de Fermi lorsque la bande interdite pour le spin inférieur est trouvée. Le maximum de la bande de valence est localisé au voisinage de Γ point et le minimum de la bande de conduction est localisé au voisinage de Γ point. Par conséquent, le composé a un gap direct, qui est égal à 0,38 eV pour le potentiel GGA et égal à 1,22 eV pour le potentiel GGA+U.

En appliquant le potentiel mBJ-GGA aux spins supérieurs et inférieurs de la figure (III. 12), on obtient une bande interdite semi-conductrice proche du niveau de Fermi. Le maximum de la bande de valence est situé au voisinage de Γ point et le minimum de la bande de conduction se trouve au voisinage du point Γ . Par conséquent, il y a un gap direct dans le composé, qui est égal à 1,41 eV en cas de spin supérieur et à 2,39 eV en cas de spin inférieur, Le composé est semi-conducteur pour les deux spins, comme l'illustre la figure (III. 12).

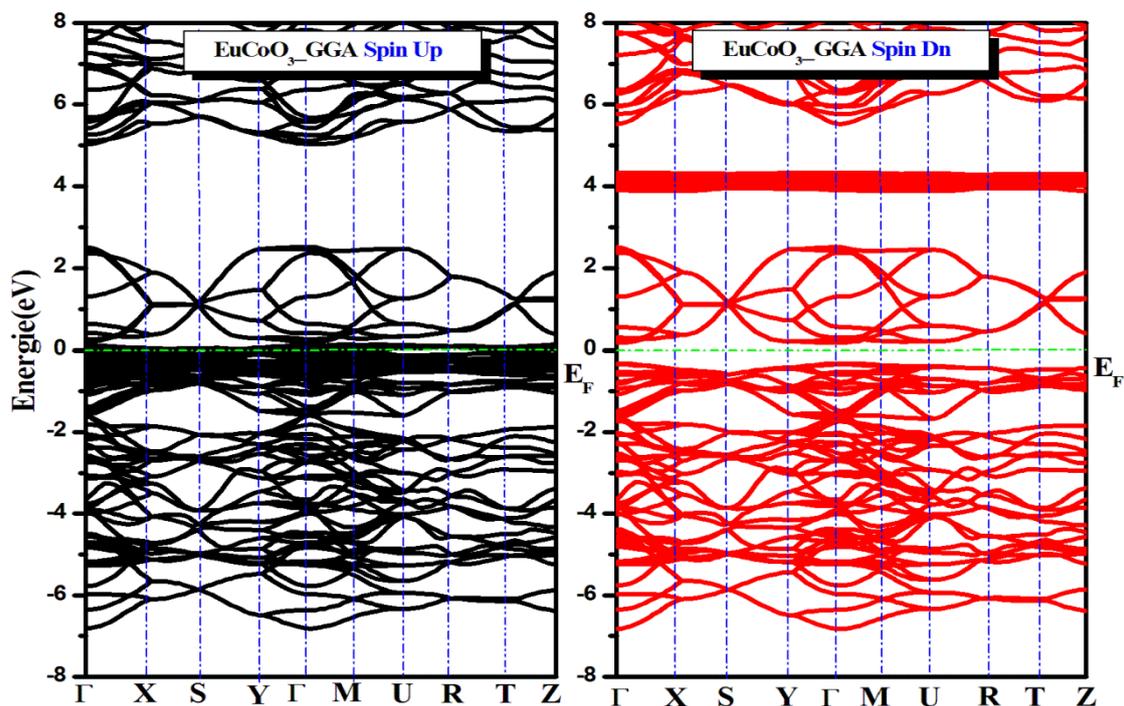


Figure III. 10 : Structure des bandes par la PBE-GGA de composé EuCoO_3 .

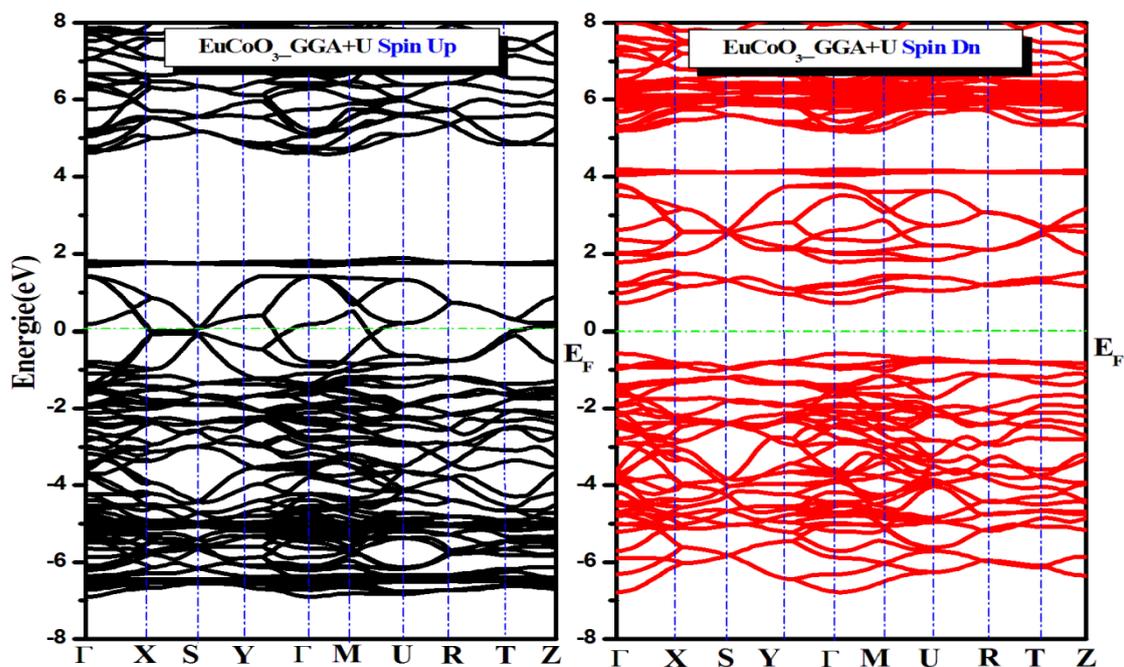


Figure III. 11 : Structure des bandes par la PBE-GGA+U de composé EuCoO_3 .

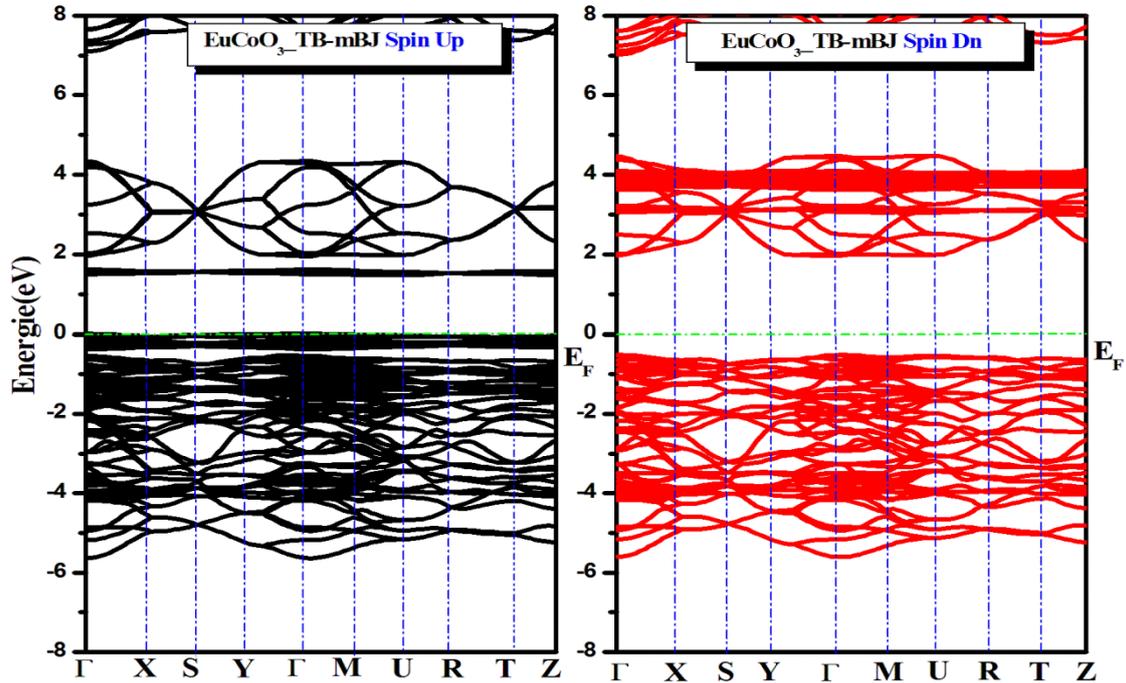


Figure III. 12 : Structure des bandes par la PBE-GGA+TB-mBJ de composé EuCoO_3

III.4.2. Les densités d'états

Le nombre d'états électroniques avec une énergie déterminée par la fonction $N(E)$ est appelé densité d'états, où $N(E)dE$ est le nombre d'états d'énergie entre E et $E+dE$. Il s'agit d'une quantité physique cruciale car elle permet de déterminer le nombre d'états dans un intervalle d'énergie donné et le fonctionnement de la structure de la bande électronique. Elle permet également aux chercheurs de déterminer la nature de la liaison chimique dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et, par conséquent, le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. De plus, pour chaque atome, nous établissons une sphère de rayon à l'intérieur de laquelle la densité électronique est projetée sur des harmoniques sphériques de type s, p, d et f. La majorité des paramètres de transport des électrons sont déterminés par la compréhension de la densité d'états.

Nous avons estimé les densités d'états (DOS) totales et partielles des EuCrO_3 , CeCrO_3 , et EuCoO_3 en utilisant les trois approximations GGA, GGA+U, et mBJ-GGA pour acquérir une notion de base sur l'origine de la structure de bande électronique.

III.4.2.1. Les densités d'états du composé EuCrO_3

Les figures (III.13 à 15) montrent les potentiels GGA, GGA + U, et mBJ-GGA, respectivement. Nous pouvons observer que les densités des comportements d'états dans les trois approximations sont similaires, mais la différence apparaît juste dans les situations et l'intensité des états des atomes et aussi, dans la plus grande de l'énergie de la bande interdite. Pour les approches GGA et GGA + U (Figures.III. 13 et 14), nous pouvons remarquer un comportement métallique pour EuCrO_3 , Ce caractère métallique est principalement dominé par l'hybridation entre l'assistance des deux directions de spin des orbitales Eu-4f, Cr-3d et O-2p, tandis que dans le cas d'un spin supérieur, les états Cr-3d, Eu-4f et O-2p ont une contribution maximale dans la bande de valence en même temps que l'état O-2p, Les états Cr-3d ont une contribution maximale dans la bande de conduction avec faible participation de Eu-4f, pour le spin inférieur. Les états Cr-3d, Eu-4f et O-2p ont une participation maximale dans la bande de conduction avec franchissement du niveau de Fermi et l'état Eu-4f a une participation maximale dans la bande de valence, qui est insignifiante pour la nature métallique du composé EuCrO_3 expliquée par l'approximation GGA. Dans le cas de l'approche GGA + U, de la même manière, tous les états sont montrés pour les deux directions. En fait, le résultat de l'ajustement de la corrélation électronique dans le potentiel GGA + U améliorera la situation des états Eu- 4f et Cr-3d et fera passer les états inoccupés à des niveaux d'énergie plus élevés, ce qui augmentera la bande interdite. De plus figure 15, l'oxyde de perovskite d'euporium EuCrO_3 change son comportement de métallicité avec la méthode TB-mBJ-GGA à un caractère semi-conducteur. Comme on peut le voir, mBJ-GGA a une bande interdite plus grande que les deux autres approximations, avec une bande interdite de 0,77 eV pour un spin plus élevé et de 2,16 eV pour un spin plus faible. Ce résultat est l'effet de la sous-estimation de la bande interdite lors de l'utilisation de la méthode GGA et GGA+U, alors que le potentiel TB-mBJ présente les écarts d'énergie précis et donne une prévision réussie de la valeur de la bande interdite comme cela a été exposé par de grandes recherches précédentes [21, 22].

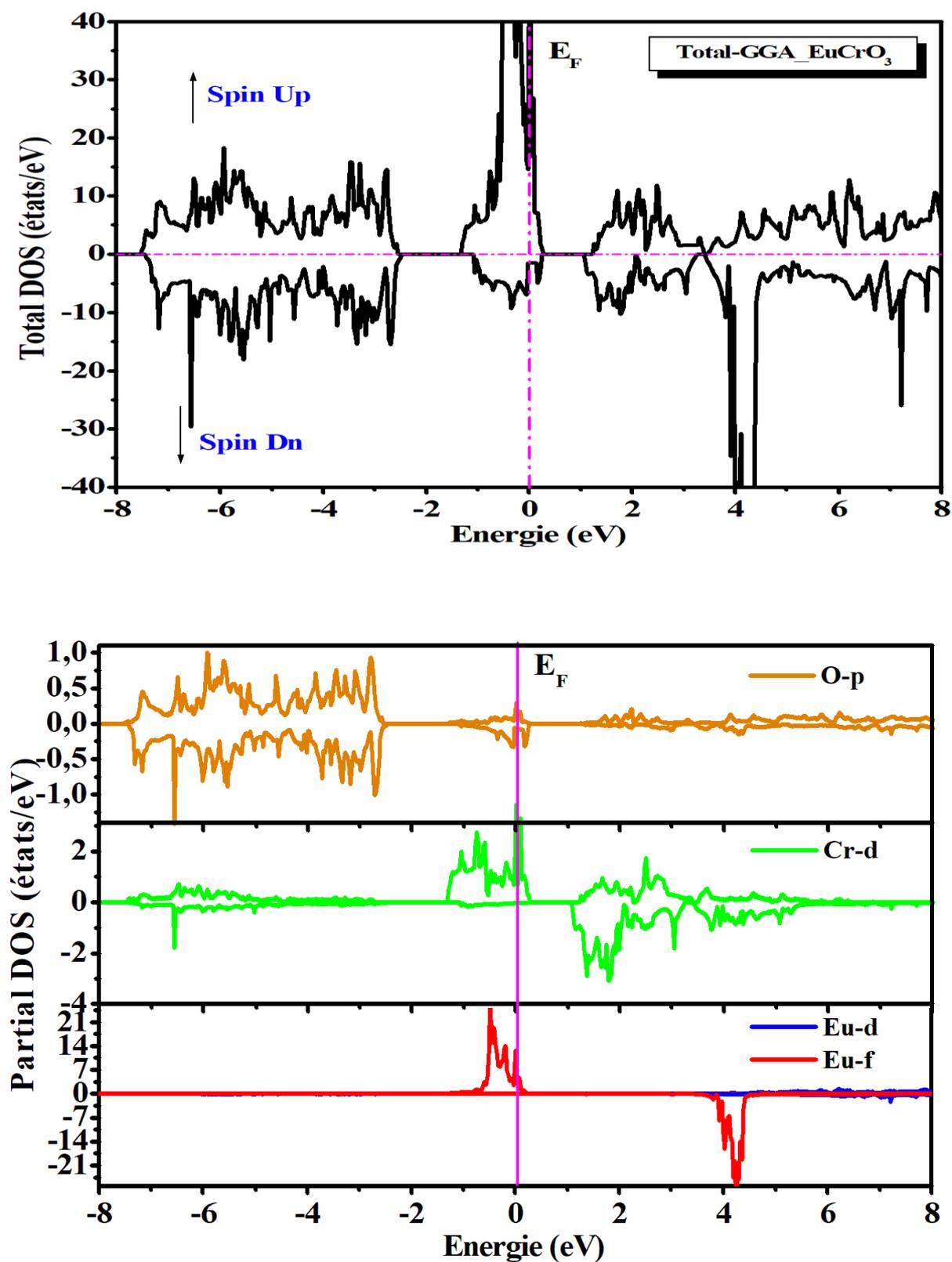


Figure III.13 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de EuCrO_3 En utilisant GGA

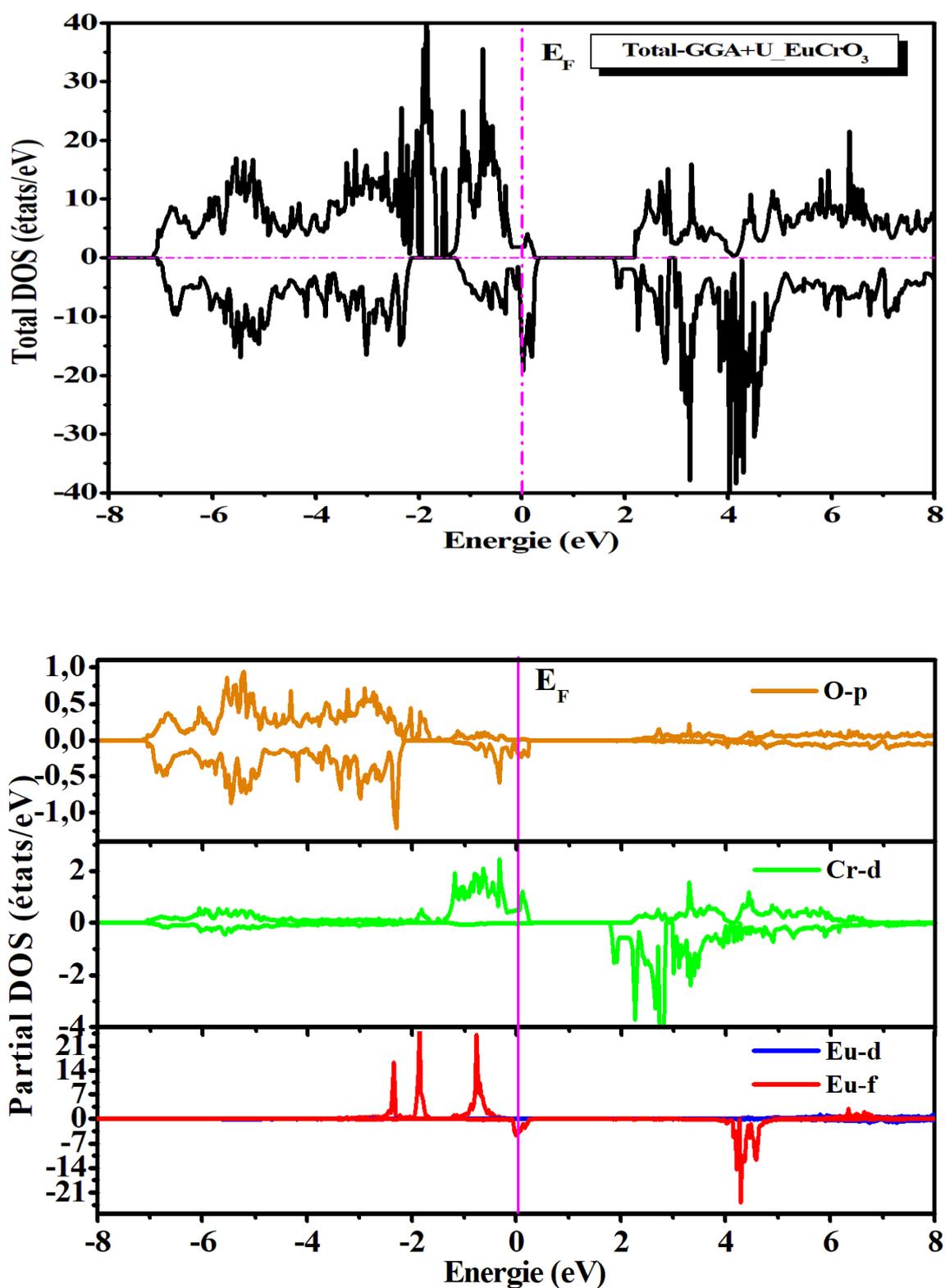


Figure III.14 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de EuCrO_3 En utilisant GGA+U

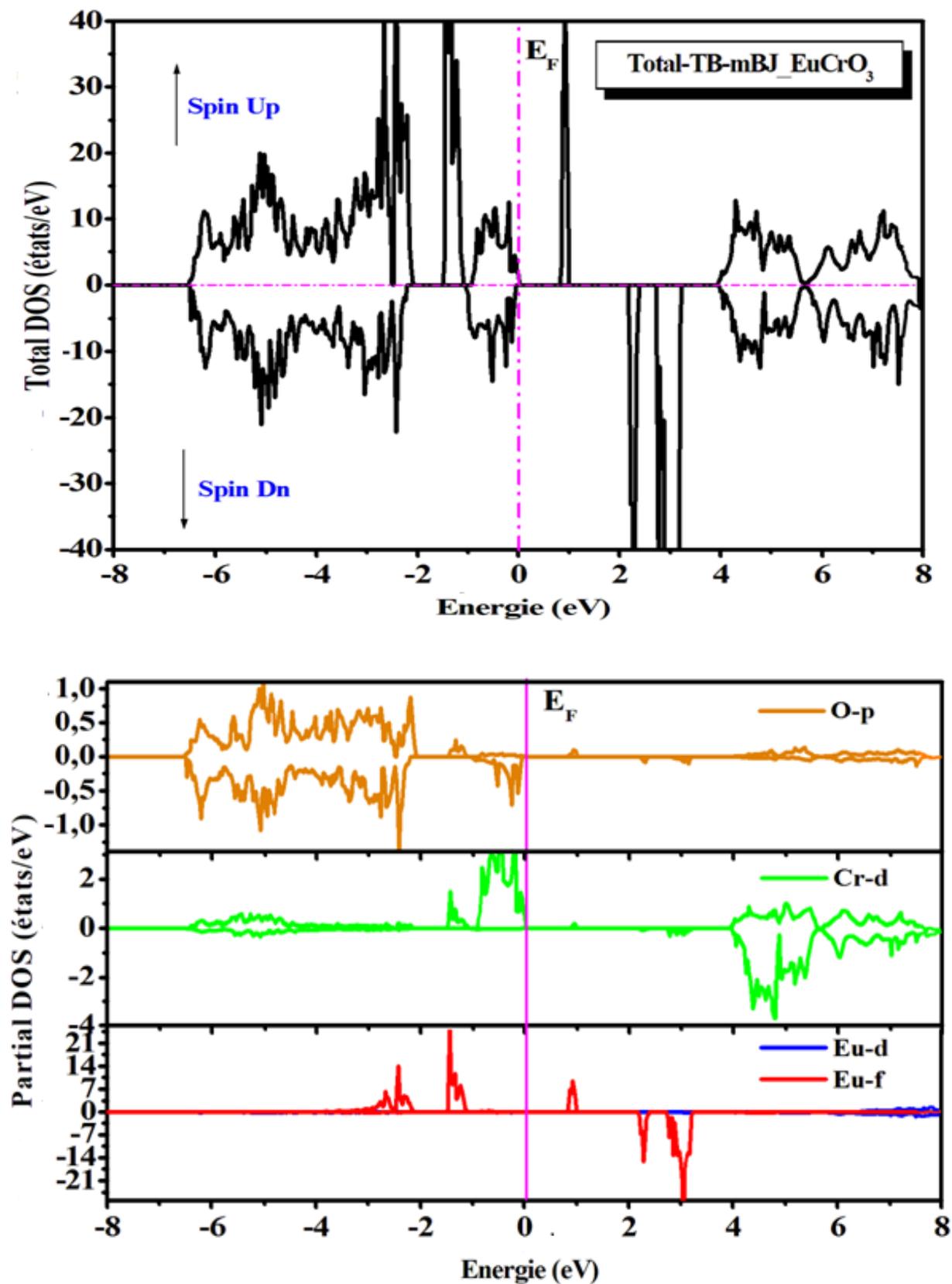


Figure III.15 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de EuCrO_3 En utilisant TB-mBJ

III.4.2.2. Les densités d'états du composé CeCrO₃

Les potentiels GGA, GGA + U, et mBJ-GGA sont présentés dans les figures (III.16-18). Nous pouvons voir que les densités des comportements des états sont identiques dans les trois approximations, mais les différences n'existent que dans les situations et les intensités des états des atomes, ainsi que dans le maximum de l'énergie de la bande interdite.

Selon la figure (III.16) issue d'une approximation GGA, il est impossible de distinguer deux parties dans la bande de valence où il y a un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction au niveau de Fermi. Nous trouvons donc qu'entre l'intervalle [-8 eV à -4 eV] la bande est principalement dominée par la contribution de l'orbitale O-2p, alors que nous constatons qu'entre l'intervalle [-3eV à -1 eV] la bande est principalement dominée par la contribution de l'orbitale Cr-3d à un spin supérieur pour le niveau de fermi jusqu'à la bande de conduction, il existe une hybridation entre l'orbitale 3d de l'atome de Cr et l'orbitale Ce- 4f

Sur la figure (III.17) avec le potentiel GGA + U, on peut observer la bande interdite au niveau de Fermi due à l'effet de ce potentiel sur deux orbitales Cr-3d et Ce- 4f, et on trouve dans la bande de valence une hybridation entre l'orbitale O-2p, l'orbitale Cr-3d et l'orbitale Ce- 4f avec une contribution dominante de l'orbitale 4f surtout au niveau de fermi, et aussi nous découvrons une orbitale dominante Ce-4f dans la contribution de la bande de conduction.

D'après la figure (III.18) le potentiel de TB-mBJ, nous remarquons la bande interdite au niveau de fermi, nous observons la contribution dominante de l'orbitale Ce- 4f à la bande de conduction et au niveau de fermi, tandis que nous trouvons une hybridation entre l'orbitale Cr-3d et l'orbitale O-2p dans l'intervalle [-8 eV à -2 eV].

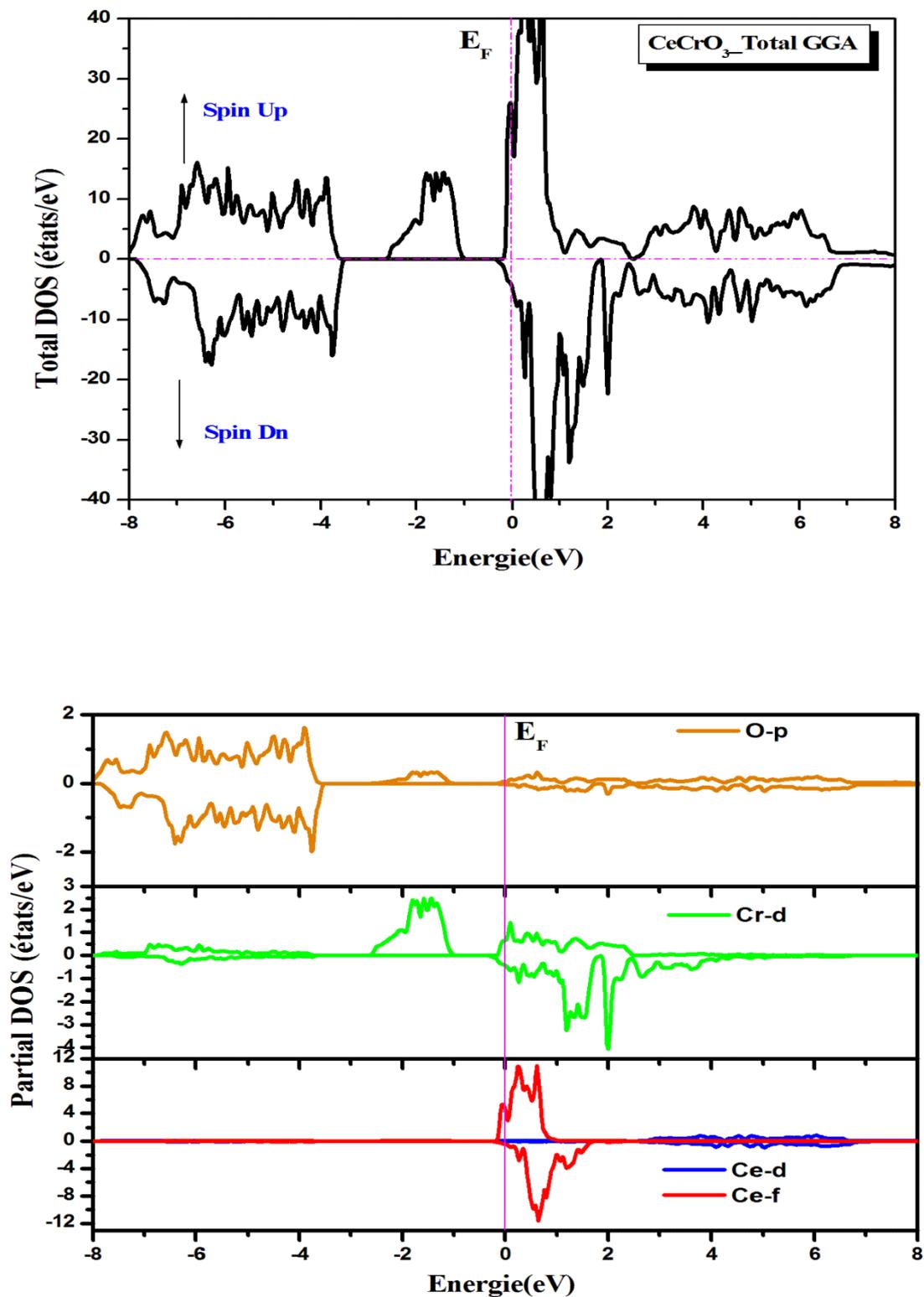
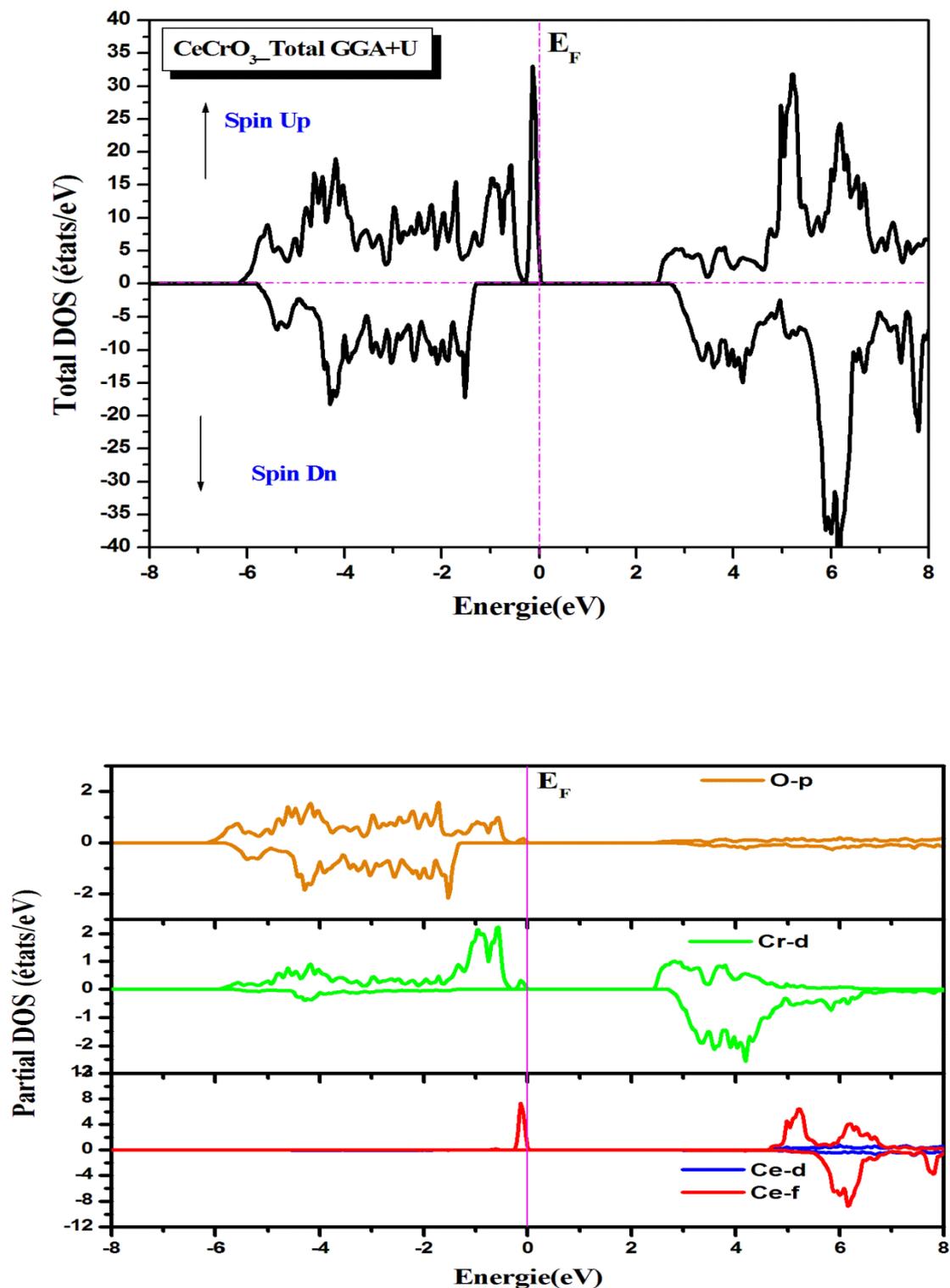


Figure III.16 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de CeCrO₃ En utilisant GGA



. Figure III.17 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de CeCrO₃ En utilisant GGA+U

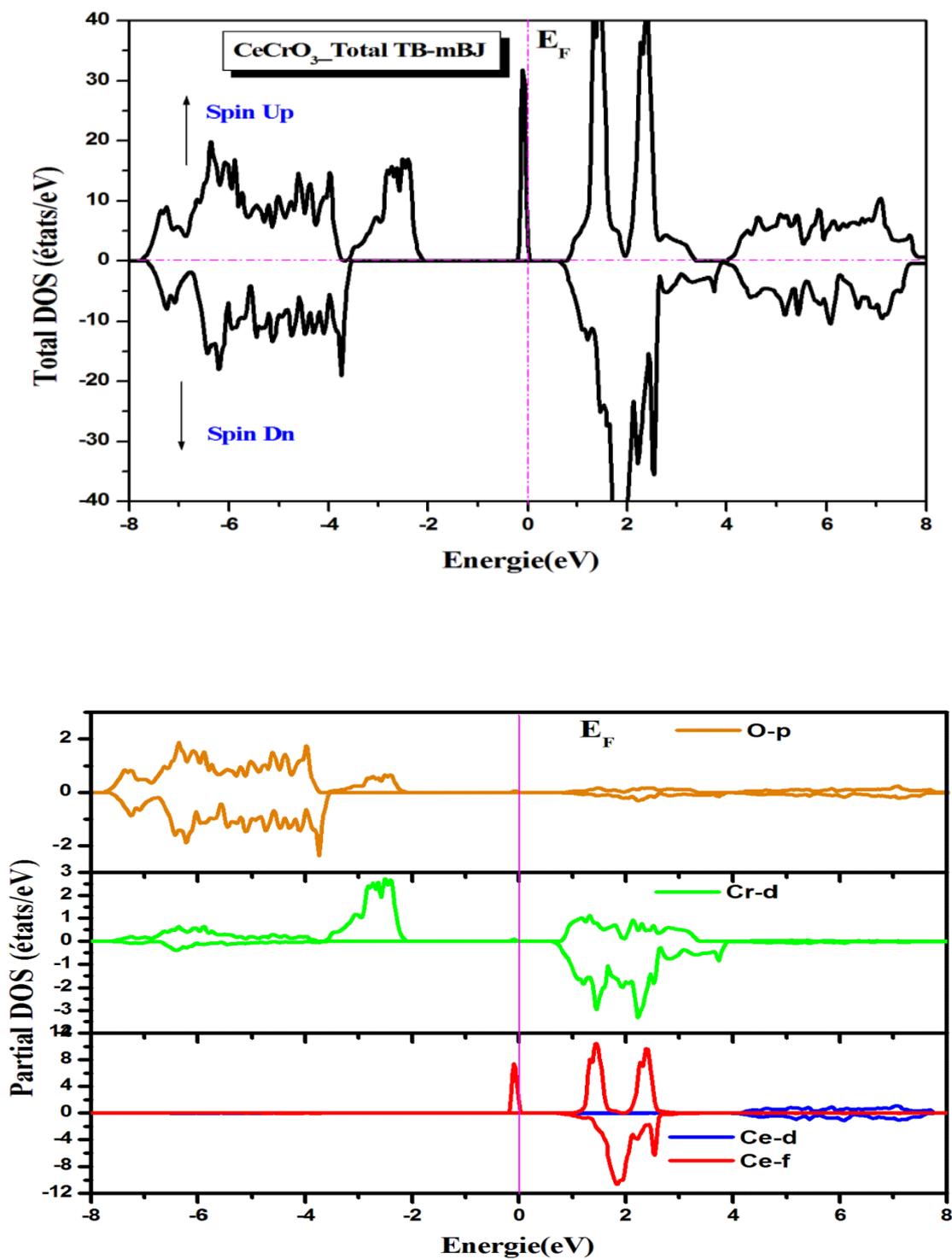


Figure III.18 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de CeCrO₃ En utilisant TB-mBJ

III.4.2.3. Les densités d'états du composé EuCoO_3

Les figures (III.19-21) illustrent les potentiels GGA, GGA + U, et mBJ-GGA. Les densités des comportements d'état sont égales dans les trois estimations, comme nous pouvons le voir.

Dans la figure(III.19), nous utilisons le potentiel GGA où il trouve dans la bande de valence la même contribution pour les deux orbitales 3d de l'atome de Cr et 2p de l'atome de O, alors que nous remarquons un chevauchement du niveau de fermi au spin supérieur et une très petite bande interdite au spin inférieur qui est égale à 0.38 eV , alors le composé dans ce cas est un semi-métal, et dans la bande de conduction, c'est une petite contribution pour l'orbitale Cr-3d par rapport à l'orbitale Eu-4f qui domine dans leur contribution.

A partir la figure(III.20), en utilisant le potentiel GGA+U, nous observons le potentiel sur les deux orbitales Cr-3d et Eu-4f au spin inférieur en augmentant la valeur du band inférieur qui est égale à 1,22 eV, tandis que le chevauchement reste au spin supérieur, alors que le composé EuCoO_3 reste aussi semi-métallique, Nous voyons une hybridation entre les trois orbitales O -2p, Cr-3d, et Eu-4f dans les limites de valence, avec une contribution active pour l'orbitale Eu-4f, mais une nette dominance pour l'orbitale Eu-4f-à la bande de conduction.

L'illustration de la figure (III. 21). Permet de voir le potentiel TB-mBJ pour vérifier la bande interdite et déterminer la nature du composé EuCoO_3 . Où nous trouvons la bande interdite aux deux spins supérieurs est égale à 1,41 eV et inférieure est égale à 2,39 eV. Il y a une hybridation entre les trois orbitales O-2p, Cr-3d et Eu-4f, mais elle trouve une domination pour l'orbitale de voisinage du niveau de fermi. La bande de conduction est formée à partir de la contribution dominante pour l'orbitale Eu-4f.

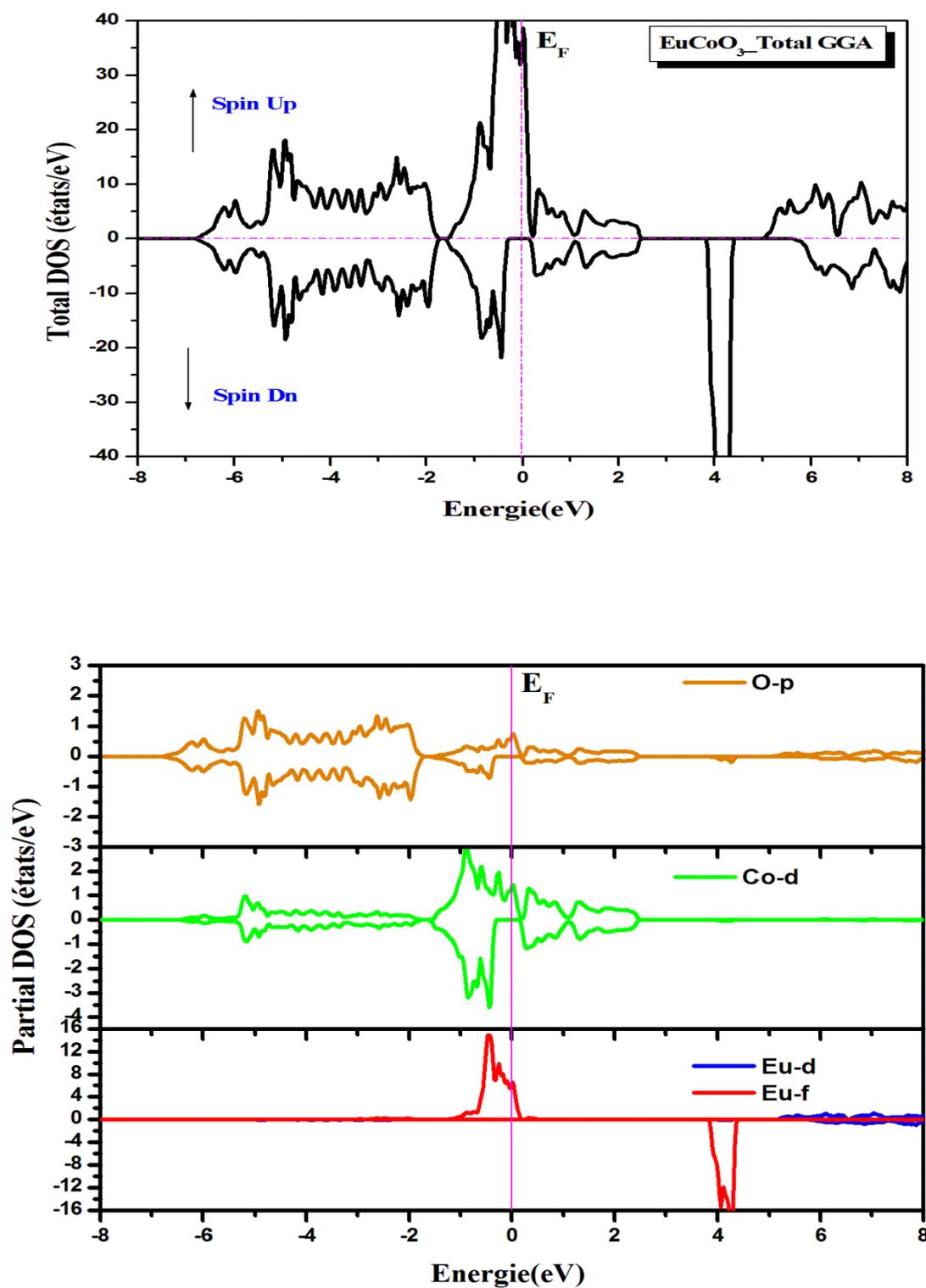


Figure III.19 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de EuCoO₃ En utilisant GGA

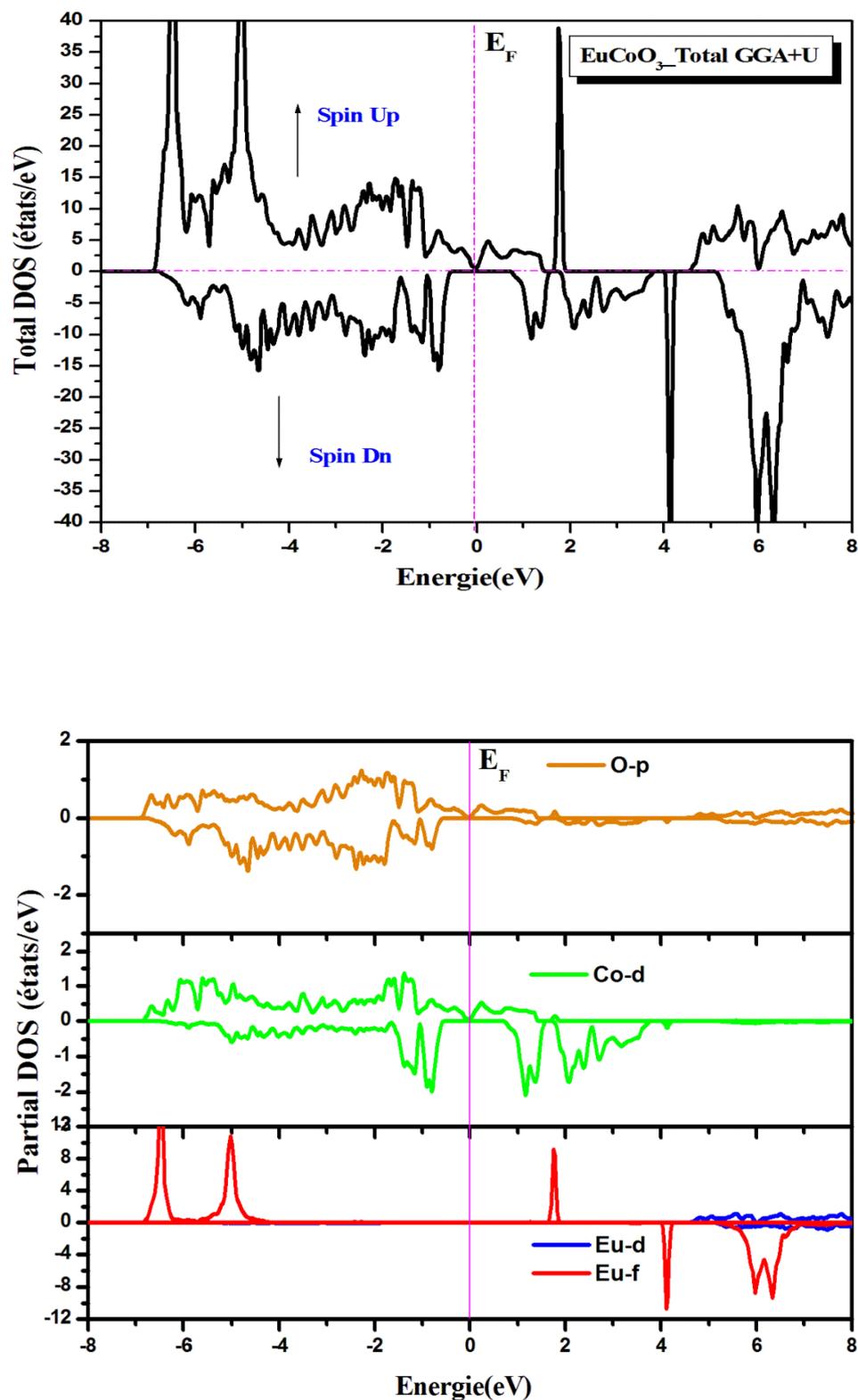


Figure III.20 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de EuCoO₃ En utilisant GGA+U

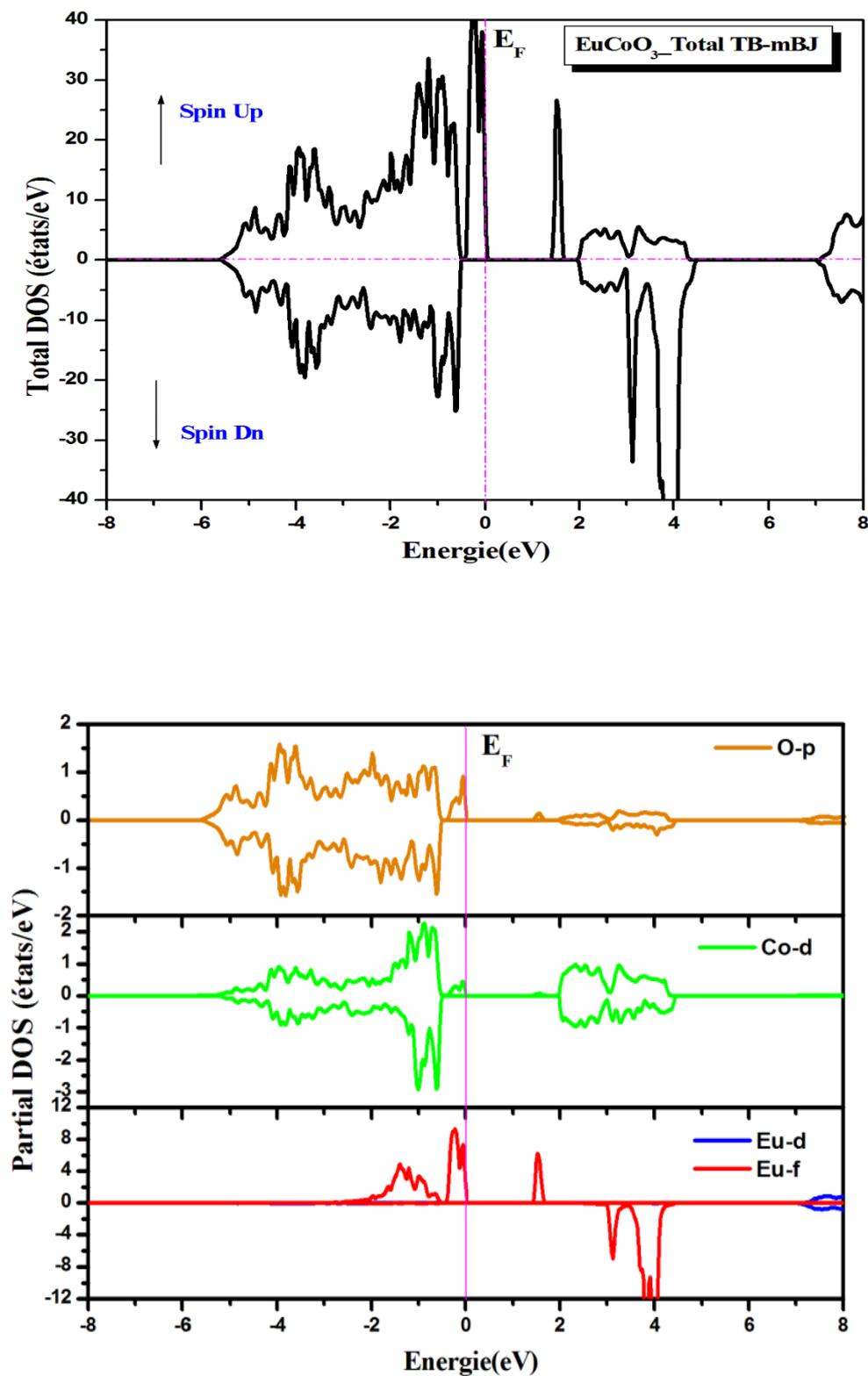


Figure III.21 : Densité totale et partielle calculée des états TDOS et PDOS de EuCoO₃ En utilisant TB-mBJ.

Chapitre III Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

Tableau III.3 : Les valeurs des gaps du EuCrO_3 , CeCrO_3 et EuCoO_3 par les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ.

Composé	Gap	GGA	GGA+U	TB-mBJ
EuCrO3	Eg (eV) ↑	-	-	0.77
	Eg (eV) ↓	-	-	2.16
CeCrO3	Eg (eV) ↑	-	2.34	0.70
	Eg (eV) ↓	-	3.94	4.10
EuCoO3	Eg (eV) ↑	-	-	1.41
	Eg (eV) ↓	0.38	1.22	2.39

III.5. Propriété magnétique

En raison du rôle important de l'interaction magnétique dans la nouvelle étude, ainsi que de l'importance des matériaux magnétiques à notre époque dans diverses applications, notamment pour l'utilisation de la spintronique, nous avons expliqué l'effet de spin sur les matériaux (EuCrO_3 , CeCrO_3 et EuCoO_3), et approximé les propriétés magnétiques pour le matériau étudié dans ce travail.

III.5.1. Le moment magnétique du composé EuCrO_3

Le Tableau (III.4) montre les moments magnétiques locaux, interstitiels et totaux calculés pour les composés d'oxyde de perovskite EuCrO_3 , en utilisant les approximations GGA-PBE, GGA+U et TB-mBJ-GGA. On peut observer que le moment magnétique total de chaque cellule unitaire est d'environ $8 \mu_B$. Ce qui prouve les fortes propriétés magnétiques de EuCrO_3 . Comme le montre le tableau (III.4), le moment magnétique total est principalement attribué aux atomes des éléments Eu et de Cr et la contribution des atomes d'oxygène est faible. Cela est dû à l'importante division de l'échange entre les sous-bandes de spin supérieur et de spin inférieur des états Eu-4f et Cr-3d, comme l'a montré précédemment le PDOS (voir les Figures III.13-15). En outre, la poursuite de l'interaction d'échange indirect entre la terre rare et le métal de transition via l'anion non magnétique O [23] conduit aux propriétés magnétiques du composé EuCrO_3 . En outre, les résultats résumés dans le tableau (III.4) indiquent que le

Chapitre III Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

moment magnétique atomique de la terre rare Eu et du métal de transition Cr ont le même signe, ce qui décrit le mécanisme ferromagnétique dans la perovskite orthorhombique EuCrO_3 , et nous pensons que l'origine de ce ferromagnétisme d'une interaction d'échange indirect qui est expliqué en détail dans les références [24-25].

Tableau III.4. Moments magnétiques totaux (μ^{Cell}), locaux et interstitiels (μ^{inter}) calculés dans les unités de (μ_B) pour EuCrO_3 avec les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ.

EuCrO_3	GGA	GGA+U	TB-mBJ
μ^{Eu}	6.263	5.743	5.880
μ^{Cr}	1.890	2.014	2.444
μ^O	-0.035	-0.043	-0.023
μ^{inter}	0.601	0.436	0.085
μ^{Cell}	8.720	8.149	8.387

III.5.2. Le moment magnétique du composé CeCrO_3

Les caractéristiques magnétiques de notre matériau CeCrO_3 ont été étudiées pour estimer leurs propriétés magnétiques et calculer le moment magnétique total, le moment magnétique partiel et le moment magnétique de chaque atome dans chaque composé le tableau (III.5) résume les moments magnétiques totaux, locaux et interstitiels (en magnéton B de Bohr) déterminés pour le composé perovskite CeCrO_3 en utilisant les trois approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA. Le tableau (III.5) montre que le moment magnétique total du composé CeCrO_3 est principalement dû au moment magnétique du chrome (Cr) avec une légère contribution de l'oxygène (O), du cérium (Ce) et de la région interstitielle. Il peut être observé que le moment magnétique total de chaque cellule unitaire est d'environ $5 \mu_B$, où la contribution effective est le moment magnétique locale pour l'élément Cr. Nous remarquons également que les résultats obtenus par GGA+U donnent des valeurs plus élevées que l'approche utilisée, ce qui signifie qu'en introduisant le potentiel de Hubbard nous avons pu corriger les résultats obtenus par GGA et nous avons confirmé en utilisant l'approximation mBJ.

Chapitre III Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

Tableau III.5. Moments magnétiques totaux (μ^{Cell}), locaux et interstitiels (μ^{inter}) calculés dans les unités de (μ_B) pour $CeCrO_3$ avec les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ..

$CeCrO_3$	GGA	GGA+U	TB-mBJ
μ^{Ce}	0.688	0.976	0.949
μ^{Cr}	2.447	2.542	2.581
μ^O	0.038	0.383	0.112
μ^{inter}	1.722	1.518	1.199
μ^{Cell}	4.896	5.106	5.636

III.5.3. Le moment magnétique du composé $EuCoO_3$

Nous présentons dans le tableau (III.6) suivant les différents résultats concernant le moment total, partiel et interstitielle, nous avons calculé les moments magnétiques du matériau pérovskite $EuCoO_3$ en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ. Le Tableau (III.6) montre que dans les approximations GGA et mBJ, le moment magnétique total du composé $EuCoO_3$ est principalement dû au moment magnétique de l'euporium (Eu), avec une contribution mineure du cobalt (Co), de l'oxygène (O) et de la région interstitielle, mais dans l'approximation GGA+U, la valeur du moment magnétique du cobalt est augmentée. Par conséquent, nous observons que les résultats obtenus par GGA+U sont supérieurs à ceux obtenus par toutes les autres techniques, ce qui implique que nous pourrions corriger les résultats obtenus par GGA et mBJ en insérant le potentiel de Hubbard. Malgré la valeur négative du moment magnétique de l'oxygène (O) réduit le moment magnétique total

Tableau III.6. Moments magnétiques totaux (μ^{Cell}), locaux et interstitiels (μ^{inter}) calculés dans les unités de (μ_B) pour $EuCoO_3$ avec les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ.

$EuCoO_3$	GGA	GGA+U	TB-mBJ
μ^{Eu}	6.147	5.96612	5.884
μ^{Co}	-0.063	1.912	0.013
μ^O	-0.129	-0.471	0.037
μ^{inter}	0.480	0.798	0.184
μ^{Cell}	6.433	8.629	6.119

III.6. Propriété optique

L'étude du comportement optique de tout composé est importante pour une application prometteuse en optoélectronique et dans d'autres domaines. La région de la lumière visible nécessite une absorption plus importante, ce qui rend notre recherche pertinente pour les matériaux sur lesquels nous travaillons, car ils présentent d'excellentes propriétés optiques confirmées expérimentalement [26-28].

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, ainsi que l'indice de réfraction et la réflectivité, sont utilisés pour expliquer les propriétés optiques. Où, L'objectif de cette section est de déterminer et de comprendre les facteurs qui influencent ces quantités.

Les caractéristiques optiques des pérovskites EuCrO_3 , CeCrO_3 et EuCoO_3 sont étudiées dans les sections suivantes. Cependant, avant de commencer à décrire nos résultats, un bref examen théorique des relations entre les quantités optiques étudiées est nécessaire.

III.6.1. Rappel théorique

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, qui comporte deux composantes : une partie imaginaire liée à l'absorption optique et une partie réelle liée à la dispersion, contient l'ensemble des effets intrinsèques liés aux interactions lumière-matière. La fonction diélectrique d'un cristal est sa réponse au rayonnement électromagnétique [29]. Elle met en relation le champ électrique $E(\omega)$ et l'induction électrique $D(\omega)$ à l'aide de l'équation :

$$D(\omega) = \varepsilon(\omega)E(\omega) \quad (\text{III.5})$$

Où $\varepsilon(\omega)$ est une fonction complexe de la fréquence du champ électrique dans le cas d'un champ dynamique [30-33]. Elle se présente comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.6})$$

Avec

$\varepsilon_1(\omega)$: indique la composante réelle de l'équation qui est connectée à la polarisation du milieu.

$\varepsilon_2(\omega)$: indique la composante imaginaire de l'équation qui reflète l'absorption du matériau déterminée à partir de la partie réelle. Les relations de Kramers-Kronig [34, 35] relient les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique :

Chapitre III Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III.7})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1 d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III.8})$$

Où ω représente la fréquence et P représente la valeur principale de l'intégrale de Cauchy. La forme réelle de l'indice de réfraction d'un matériau est la plus couramment rencontrée. Cependant, elle peut être trouvée sous une variété de formes. Il est donné par la relation suivante :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = [\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)]^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

Où N est l'indice de réfraction complexe, n est l'indice de réfraction réel, et k est le coefficient d'extinction du matériau, Nous pouvons conclure ce qui suit à partir des deux équations (III.6) et (III.9) :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III.10})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III.11})$$

La réfraction provoque la propagation des ondes lumineuses avec une vitesse plus petite que celle dans un espace libre (par exemple : l'air). La réduction de la vitesse conduit à une flexion des rayons lumineux aux interfaces décrites par la loi de Snell de réfraction. La réfraction, en elle-même, n'affecte pas l'intensité de la lumière pendant sa propagation. La propagation d'un faisceau lumineux à travers un milieu translucide est décrite par l'indice de réfraction n. L'indice de réfraction décrit la vitesse à laquelle un rayonnement monochromatique se propage à travers une substance et est proportionnel à la constante diélectrique. Le coefficient d'extinction d'un matériau est une mesure de la capacité du matériau à absorber les ondes électromagnétiques d'une longueur d'onde spécifique. Les relations suivantes définissent les quantités n(w) et k(w) [36,37] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)}{2}} \right\}^{1/2} \quad (\text{III.12})$$

$$k(\omega) = \left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)}{2}} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{1/2} \quad (\text{III.13})$$

Selon le modèle de Penn [38], pour les basses fréquences ($\omega \approx 0$), la relation (III.12) devient :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon(0)} \approx 1 + \left[\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right]^2 \quad (\text{III.14})$$

Le coefficient d'absorption interbande $\alpha(\omega)$ décrit la quantité d'énergie absorbée par la substance. Il contrôle la distance à laquelle une longueur d'onde spécifique de la lumière peut pénétrer dans une substance avant d'être absorbée. La lumière n'est que faiblement absorbée dans un matériau à faible coefficient d'absorption, et si le matériau est suffisamment fin, il apparaît transparent pour cette longueur d'onde. Le coefficient d'absorption est affecté par la substance ainsi que par la longueur d'onde de la lumière absorbée. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est déterminé par la composante imaginaire de l'indice de réfraction complexe $k(\omega)$:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi k(\omega)}{\lambda} \quad (\text{III.15})$$

Le coefficient de réflexion est un paramètre important car il décrit la quantité de puissance réfléchi à l'interface du solide. Il est déterminé par la relation (III.16), qui est fonction de l'indice de réfraction :

$$R(\omega) = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III.16})$$

La spectroscopie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) est un outil d'investigation des différentes caractéristiques des matériaux, elle présente l'avantage de couvrir toute la gamme d'énergie, notamment les électrons non diffusés et les électrons diffusés élastiquement (aucune perte). Les pertes d'énergie aux énergies intermédiaires (généralement entre 0 et 40 eV) sont principalement dues à un mélange complexe d'excitations électroniques simples et d'excitations collectives (plasmons). Les positions des pics des excitations électroniques simples sont raccordées à la densité conjointe d'états entre les bandes de valence et de conduction, mais l'énergie nécessaire pour les excitations collectives est principalement déterminée par la densité électronique dans le solide. Les électrons qui excitent les électrons des atomes de la couche externe sont appelés dans ce contexte "perte de valence" ou

"transitions interbandes de valence". Des bords du spectre peuvent être observés à une énergie plus élevée (généralement quelques centaines d'eV), indiquant le début des excitations des différentes couches atomiques intérieures vers la bande de conduction. Les électrons rapides excitent les électrons de la couche interne (Core Loss) ou génèrent des excitations du niveau du noyau de la structure near edge ELNES (Level Excitation of Near Edge Structure) et XANES dans ce scénario (X-rays Absorption Near Edge Structure). Les bords sont des caractéristiques d'éléments particuliers, et leur énergie et leur hauteur peuvent être utilisées pour une analyse élémentaire [39-40].

La probabilité de diffusion des pertes de volume est étroitement proportionnelle à la fonction EELS dans le cas des transitions interbandes qui consistent principalement en des excitations de plasmons. La fonction de perte d'énergie calcule la quantité d'énergie que les photons incidents perdent dans les matériaux. La connexion exprime cette fonction :

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (\text{III.17})$$

III.6. 2. Présentation et discussion des résultats optiques

III.6. 2. 1. Fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$, coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, réflectivité $R(\omega)$ et fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ pour EuCrO_3

Les paramètres optiques de EuCrO_3 sont étudiés en utilisant le potentiel TB-mBJ dans une gamme d'énergie de 0-40 eV le long des trois directions du cristal a (xx), b (yy) et c (zz). La partie absorbante $\varepsilon_2(\omega)$ et la partie dispersive $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique calculée $\varepsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon sont représentées sur la Figure(III.22).

Nous pouvons voir que pour une gamme d'énergie de 1 à 15 eV, les parties imaginaires présentent une anisotropie importante entre E_{xx} , E_{yy} et E_{zz} . Dans ces derniers, les spectres $\varepsilon_2(\omega)$ montrent un pic principal clair à environ 10 eV. Ce pic est probablement généré principalement par la transition indirecte des états Cr-3d, Eu-4f et des états O-2p, Cr-3d. Au-delà de cette gamme d'énergie. Les courbes E_{xx} , E_{yy} et E_{zz} diminuent rapidement avec l'augmentation de l'énergie des photons et l'anisotropie disparaît presque à environ 30 eV pour le composé EuCrO_3 . La valeur maximale des parties imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ est liée aux transitions optiques de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB). Dans le cas de la phase

Chapitre III Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

orthorhombique, qui présente une bande interdite indirecte pour EuCrO_3 , un bord d'absorption intense et net pour $\epsilon_2//x$ est situé à 10 eV.

A la fréquence zéro de la constante diélectrique statique ($\epsilon_1(0)$) ou du champ électrique statique le long des trois directions de polarisation pour EuCrO_3 , nous observons que la valeur de pointe est de 4,50 pour $\epsilon_1//x$, 4,48 pour $\epsilon_1//y$, et 4,40 pour $\epsilon_1//z$. La valeur moyenne de $\epsilon_1(0)$ résolue le long des trois axes est de 4,46 pour EuCrO_3 . La valeur statique $\epsilon_1(0)$ et la bande interdite optique E_g pour le composé sont calculés en suivant l'équation mathématique du modèle de Penn, ces différents pics d'énergie intense peuvent être dus à des taux de transitions électroniques différents [41].

Dans les applications optoélectroniques, une étude pourrait être réalisée en subissant la cause de la pression afin de passer de la bande interdite indirecte à la bande interdite directe et après être dans une autre gamme d'énergie. Dans ce contexte, de nombreuses études ont été menées sur les pérovskites qui ont donné des résultats prometteurs en changeant la nature du gap [42,43].

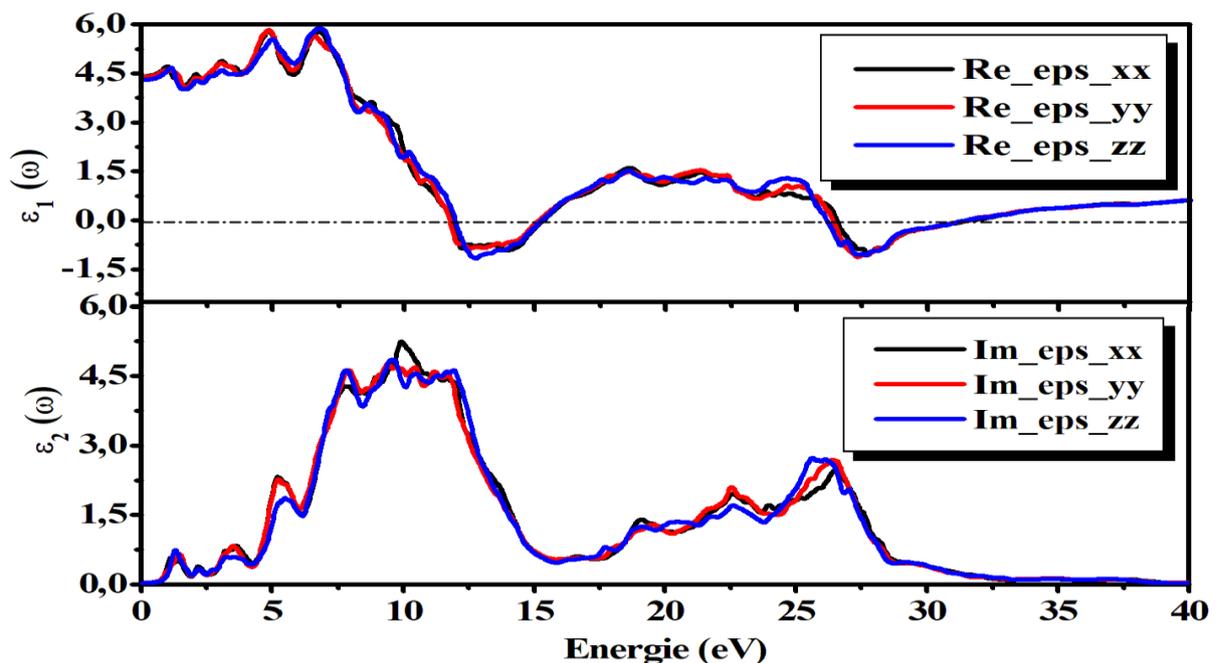


Figure.III.22 : parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique complexe de EuCrO_3 en utilisant TB-mBJ

Chapitre III Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

Les courbes moyennes $\alpha(\omega)$, $n(\omega)$, $R(\omega)$, et $L(\omega)$ ont été dérivées à l'aide de mBJ (la figure III.23 (a), (b), (c), et (d) courbes, respectivement) le long des trois directions de polarisation.

La figure (III.23-a) montre le comportement de la dépendance en énergie du coefficient d'absorption pour EuCrO_3 . Le spectre d'absorption $\alpha(\omega)$ montre une très forte absorption jusqu'à 27 eV, qui augmente fortement à partir de 2,15 eV, correspondant aux valeurs de bande interdite.

La valeur de l'indice de réfraction $n(\omega)$ (Figure.III.23- b) est obtenue à partir de la partie réelle de la fonction diélectrique. Comme nous le savons tous, l'indice de réfraction décrit la façon dont la lumière traverse le matériau. Nous obtenons la partie statique $n(0)$ dans les trois directions de polarisation (2,12 pour n/x , 2,09 pour n/y , et 2,05 pour n/z) pour EuCrO_3 , où la valeur moyenne de $n(0)$ est équivalente à 2,08. Nous pouvons voir deux pics de l'indice de réfraction à 5 eV et 7,4 eV, après cela, il commence à diminuer.

Le coefficient de réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons est représenté sur la figure (III.23-c), les valeurs de réflectivité à fréquence nulle sont de 6,7 % pour R/x , 6,68 % pour R/y et 6,66 % pour R/z pour EuCrO_3 . Le coefficient de réflectivité $R(\omega)$ commence à augmenter jusqu'à l'énergie 12,5 eV, la valeur maximale du coefficient de réflectivité est égale à 53% à l'énergie 28,50 eV. Il peut être observé que le matériau étudié présente une forte réflectivité d'origine, ce qui est cohérent avec $\epsilon_2(\omega)$.

Le facteur de perte optique $L(\omega)$ est également calculé. Et illustré dans la figure (III. 23-d), le matériau étudié montre à perte d'énergie nulle $L(\omega)$ presque jusqu'à l'énergie 5.89 eV et augmente fortement. La valeur maximale de la perte d'énergie à 30 eV correspond à la valeur énergétique des plasmons. Ainsi, EuCrO_3 peut être utilisé dans divers dispositifs d'applications optoélectroniques dans la région visible du spectre électromagnétique (EM).

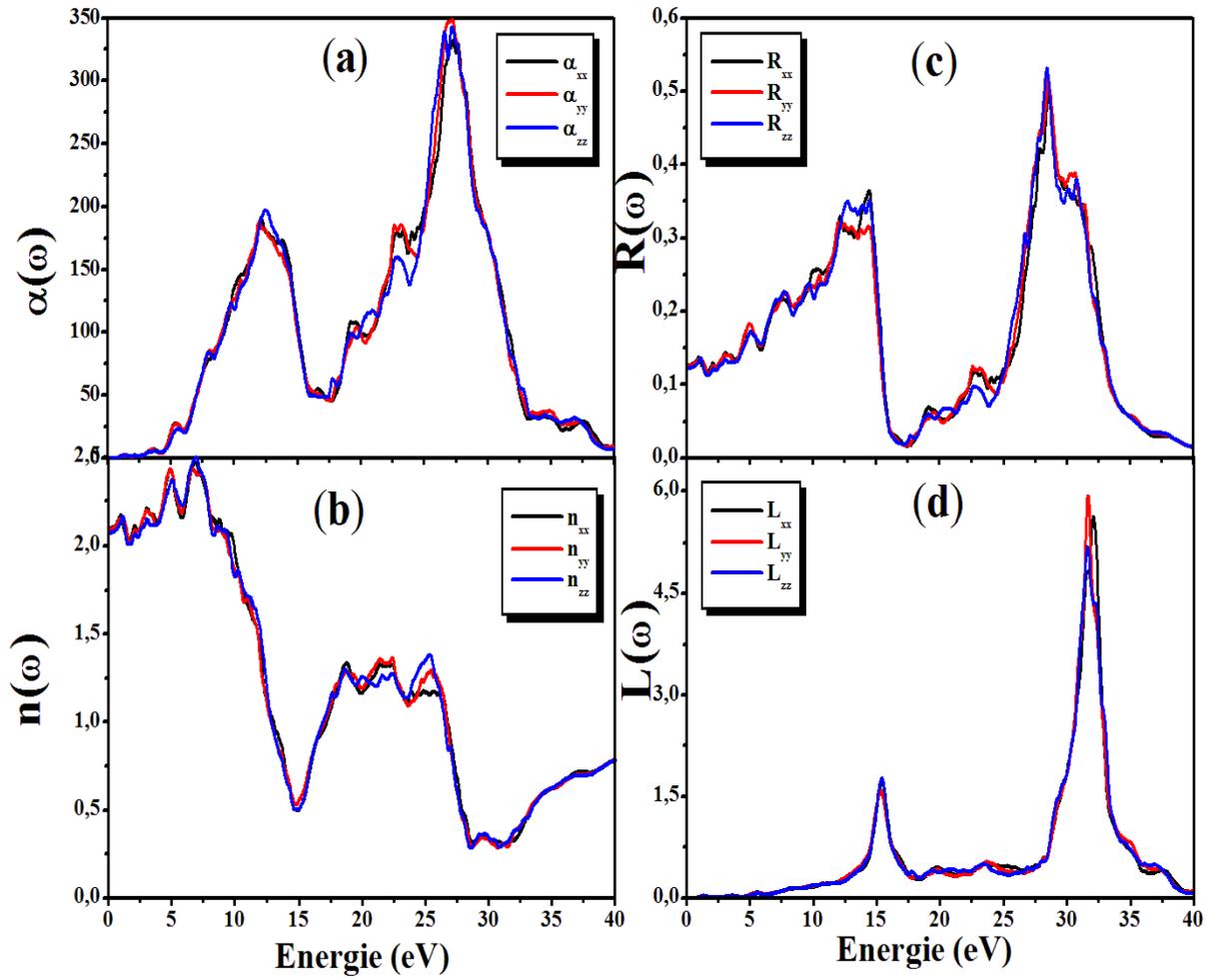


Figure .III.23 : (a) L'absorption $\alpha(\omega)$, (b) l'indice de réfraction $n(\omega)$, (c) la réflectivité $R(\omega)$ et (d) la perte d'énergie $L(\omega)$ de EuCrO_3 en utilisant TB-mBJ

Tableau III.7. Constante diélectrique statique calculée $\epsilon_1(\omega)$, indice de réfraction statique $n(\omega)$ pour EuCrO_3 .

EuCrO ₃	TB-mBJ	
	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
/		
$\mathbf{E} // x$	4.50	2.12
$\mathbf{E} // y$	4.84	2.09
$\mathbf{E} // z$	4.40	2.05
$\frac{\mathbf{E} // x + \mathbf{E} // y + \mathbf{E} // z}{3}$	4.46	2.08

III.6. 2. 2. Fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$, coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, réflectivité $R(\omega)$ et fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ pour CeCrO_3 .

III.6. 2. 2-a. L'approximation GGA+U

La figure (III.24) montre les courbes moyennes $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ calculées avec GGA+U le long des trois directions de polarisation.

On remarque que, comme $\epsilon_2(\omega)$ est directement proportionnel à l'absorption du milieu, ce composé a une limite d'absorption fondamentale dans la région du spectre visible commence à l'énergie $E_{0//x}=2.61\text{eV}$, $E_{0//y}=2.34\text{eV}$ et $E_{0//z}=2.34\text{eV}$, cette énergie correspond à la transition optique direct (Γ - Γ), qu'est égale 2.34 eV. Les transitions optiques de la bande de valence à la bande de conduction sont indiquées par les pics $\epsilon_{2//x}$, $\epsilon_{2//y}$ et $\epsilon_{2//z}$. Les valeurs maximales des pics pour $\epsilon_{2//x}$, $\epsilon_{2//y}$ et $\epsilon_{2//z}$ se situent autour de 5,88 eV, 7,90 eV et 7,74 eV respectivement, et les seconds pics $\epsilon_{2//x}$, $\epsilon_{2//y}$ et $\epsilon_{2//z}$ sont situés à une énergie de 20,66 eV, 21,04 eV et 20,25 eV, respectivement. Où l'on remarque une anisotropie optique pour toutes les directions, et malgré cette anisotropie les trois composantes affichent une ressemblance.

La partie réelle calculée de la fonction diélectrique commence à 5,36 pour $\epsilon_{1//x}$, 5,16 pour $\epsilon_{1//y}$ et 5,29 pour $\epsilon_{1//z}$. Le pic principal de $\epsilon_1^{moy}(\omega)$ commence à augmenter pour atteindre des pics à environ 4,65 eV situés dans le spectre ultraviolet. Après, nous remarquons une anisotropie optique pour toutes directions, Ensuite, nous trouvons une anisotropie optique dans toutes les directions, qui diminue progressivement jusqu'à environ 10,92 eV, 10,58 eV et 11,44 eV pour $\epsilon_{1//x}$, $\epsilon_{1//y}$ et $\epsilon_{1//z}$, respectivement.

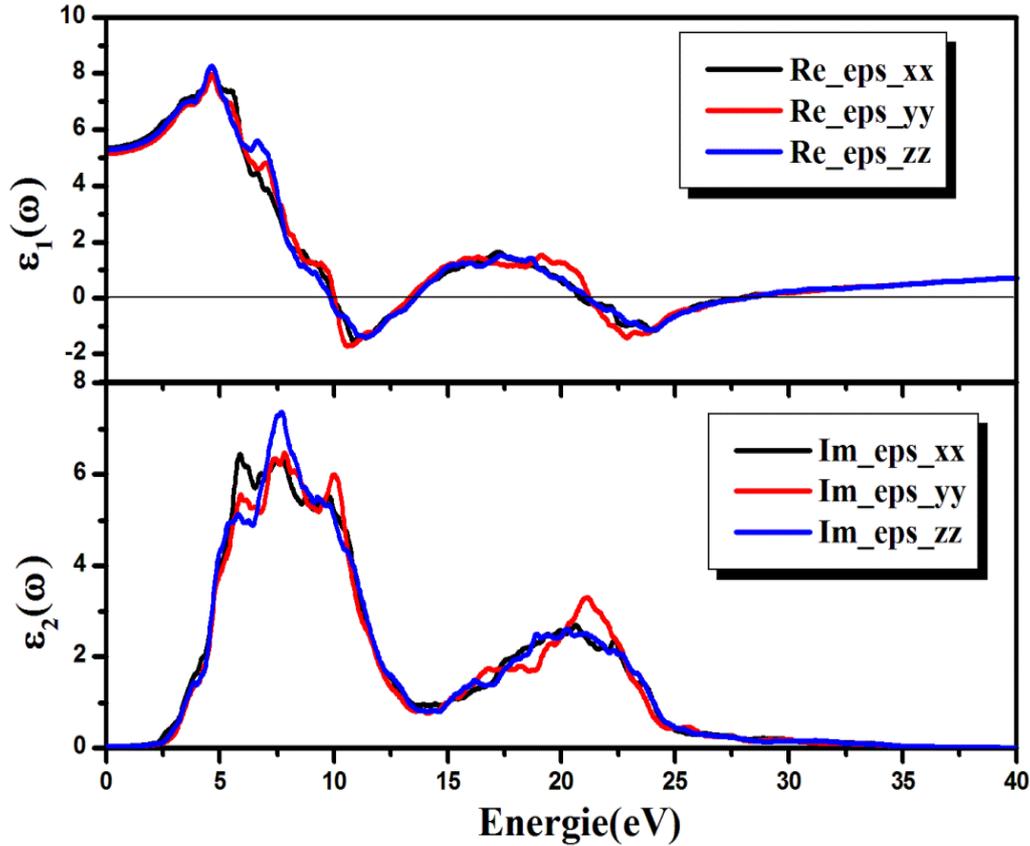


Figure III.24 Les parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique complexe par la PBE-GGA+U de $CeCrO_3$.

Les courbes des composants optiques $\alpha(\omega)$, $n(\omega)$, $R(\omega)$, et $L(\omega)$ ont été obtenues en appliquant GGA+U (Figure III.25 (a), (b), (c), et (d) courbes, respectivement) le long des trois directions de polarisation.

A partir de la courbe de dispersion calculée du coefficient d'absorption du composé $CeCrO_3$ (Figure III.25-a.), On constate que le $CeCrO_3$ débute un coefficient d'absorption à partir des énergies 2,52 eV, 2,30 eV, et 2,28 eV pour les directions $\alpha_0//x$, $\alpha_0//y$ et $\alpha_0//z$, respectivement, Cette énergie correspond à un gap direct (Γ - Γ), Il est intéressant de noter que l'absorption initiale α_0^{moy} dans le spectre d'énergie visible correspond à $E_0 = 2.36eV$. On observe nettement que l'absorption est croissante dans le domaine visible, du rouge au violet. Dans le domaine de l'ultraviolet (UV), on remarque une anisotropie optique pour toutes les directions. Les transitions entre les bandes le long de divers points de symétrie élevés dans les

Chapitre III Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

spectres de bande électronique du CeCrO_3 donnent les pics définis par les énergies de 10,83 eV et 23,02 eV. Ces pics sont également similaires aux pics obtenus dans la courbe $\epsilon_2(\omega)$.

Les valeurs de l'indice de réfraction statique du CeCrO_3 commencent à 2,31, 2,27 et 2,30 pour les directions d'indice $n_{0//x}$, $n_{0//y}$ et $n_{0//z}$, respectivement, comme le montre la figure (III.25-b). Ensuite, elle commence à augmenter jusqu'à atteindre son maximum dans la direction $n_{//x}$ à 5,51 eV et dans les directions $n_{//y}$ et $n_{//z}$ à 4,68 eV. L'indice de réfraction est décroissant jusqu'à un minimum aux énergies de 25,49 eV pour les trois directions $n_{//x}$, $n_{//y}$ et $n_{//z}$.

La réflectivité (Figure III.25-c) commence à une valeur moyenne d'environ 15%. Elle commence à augmenter jusqu'à atteindre la valeur moyenne de 37%. Il y a deux pics dans la gamme [10 eV à 25 eV].

La figure (III.25-d) présente la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ du composé CeCrO_3 . La perte d'énergie est très minime et proche de zéro dans le domaine visible. Ils découvrent deux pics à l'énergie 13,28 eV et 28,03 eV qui correspondent à des transitions de la bande de valence à la bande de conduction.

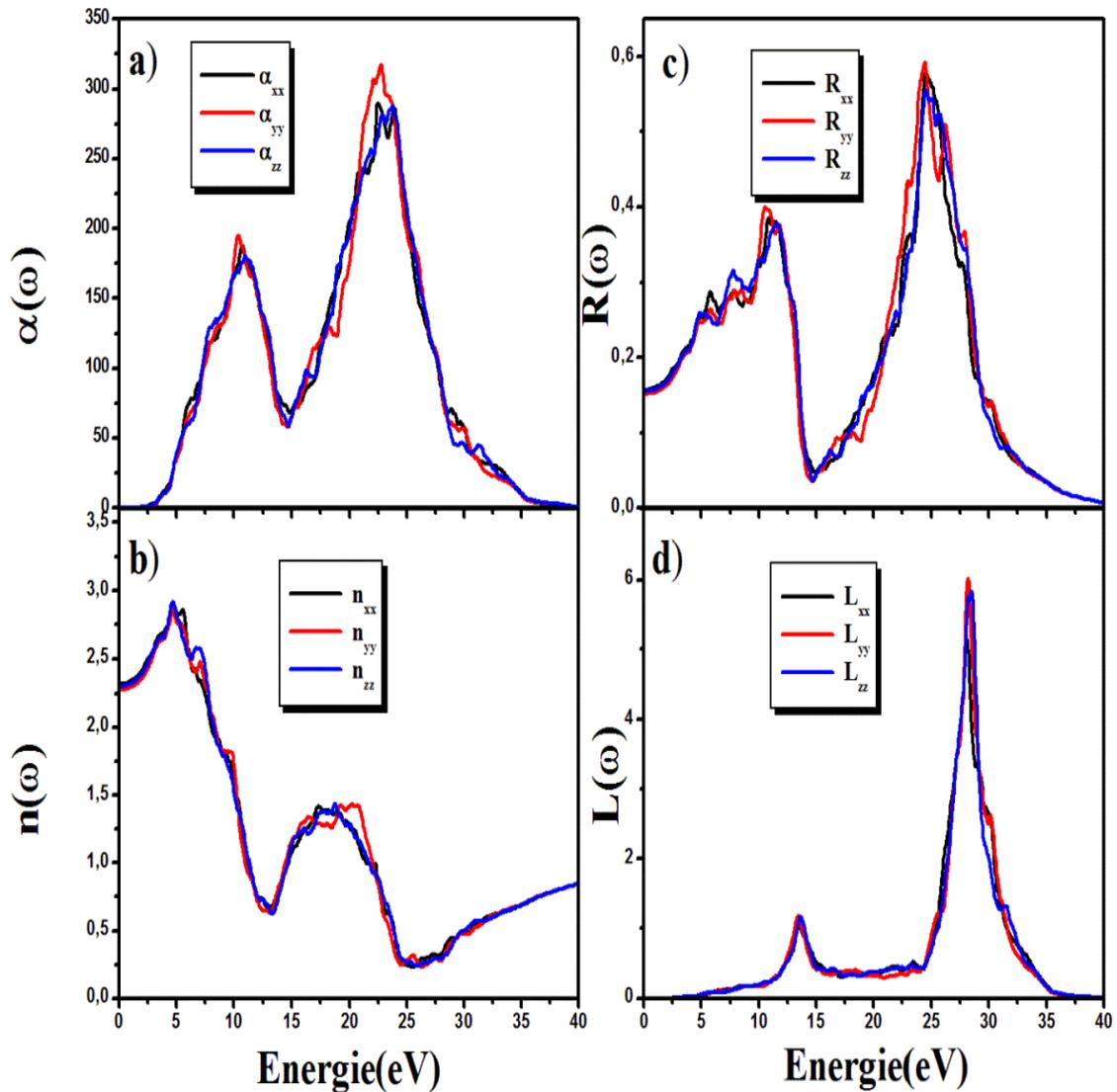


Figure.III. 25 : (a) L'absorption $\alpha(\omega)$, (b) l'indice de réfraction $n(\omega)$, (c) la réflectivité $R(\omega)$ et (d) la perte d'énergie $L(\omega)$ par la PBE-GGA+U de CeCrO_3

III.6. 2. 2-b. L'approximation TB-mBJ

Les composantes réelles $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe des matériaux pérovskites CeCrO_3 ont été calculées à l'aide de TB-mBJ, comme le montre la figure (III.26).

Chapitre III Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

On observe par les courbes que $\epsilon_2(\omega)$ est directement proportionnel à l'absorption du milieu. Les parties imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ commencent à 0,68 eV pour $E_0//x$ et 0,77 eV pour $E_0//y$ et $E_0//z$, cette énergie correspondant à la transition optique directe (Γ - Γ) et à une frontière d'absorption fondamentale dans la région du spectre infrarouge (IR). Les transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction sont indiquées par trois pics dans la gamme d'énergie [4,17 eV à 24 eV]. Nous pouvons constater que ces pics sont anisotropes.

La partie réelle calculée de la fonction diélectrique commence à grimper autour de 4,88 pour $\epsilon_{1//x}$ et 4,65 pour $\epsilon_{1//y}$ et $\epsilon_{1//z}$, où elle commence à augmenter de façon à atteindre son maximum, Le pic principal de $\epsilon_1^{moy}(\omega)$ apparaît autour de l'énergie 4.69 eV située dans le spectre ultraviolet (UV), $\epsilon_1^{moy}(\omega)$ montre une baisse importante dans la gamme d'énergie entre [4,69 eV à 11,86 eV] et [20,27 eV à 23,77 eV].

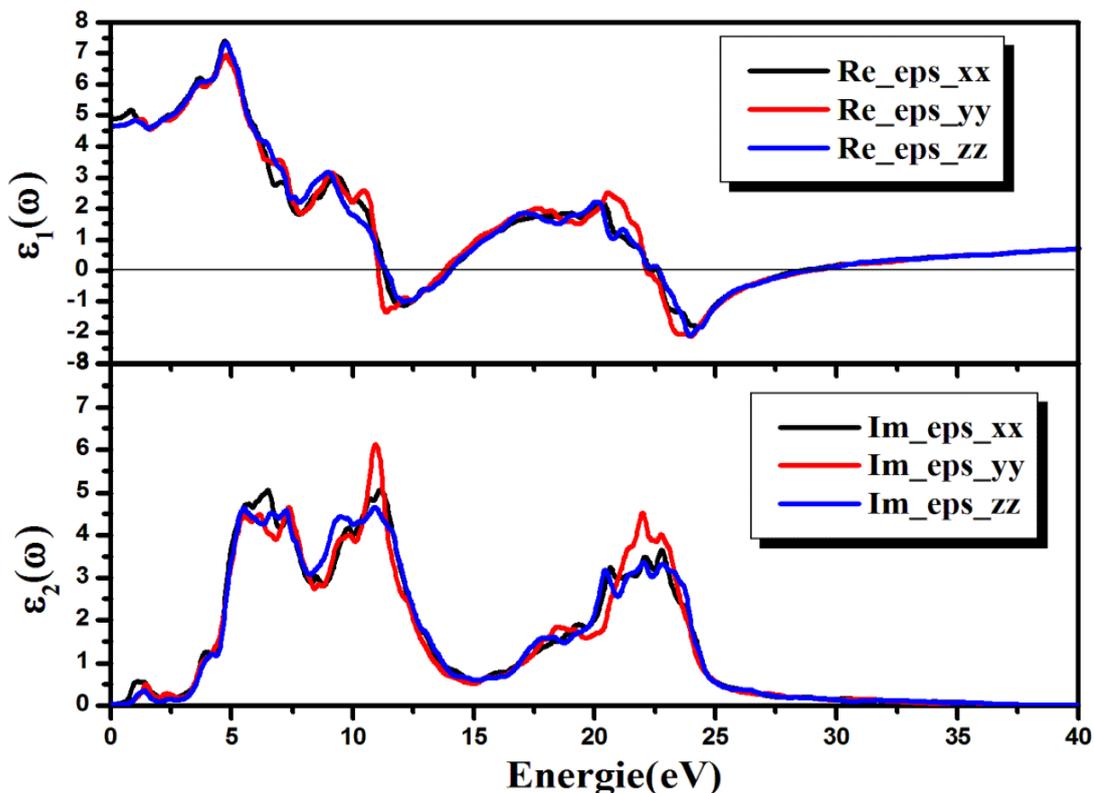


Figure III.26 : Les parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique complexe par la TB-mBJ de $CeCrO_3$

Chapitre III Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

Les composantes $\alpha(\omega)$, $n(\omega)$, $R(\omega)$, et $L(\omega)$ ont été calculés avec TB-mBJ, comme le montre la figure (III.27).

En observant la figure. (III.27-a), on remarque que la première absorption qui se produit est égale à $E_0 = 0,74$ eV où correspond au spectre d'énergie infrarouge (IR), où l'intensité d'absorption dans le spectre visible est faible par rapport à l'intensité d'absorption dans le spectre ultraviolet. Il détecte deux pics aux énergies moyennes de 11,47 eV et 23,58 eV, respectivement, ainsi qu'une anisotropie optique dans ces pics.

Comme le montre la figure (III.27-b), les valeurs statiques de l'indice de réfraction du CeCrO_3 commencent à 2,20 pour l'indice $n_{0//x}$ et à 2,15 pour les indices $n_{0//y}$ et $n_{0//z}$. L'indice de réfraction moyen augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale $n^{moy}(\omega) = 2.27$, après cela, il commence à diminuer

La figure (III.27-c) illustre la variation de la réflectivité en fonction de l'énergie photonique $h\nu$, qui est obtenue par l'approximation TB-mBJ pour le matériau CeCrO_3 . Nous constatons que le coefficient de réflexion commence à 13% en valeurs statiques. Dans la zone visible, le coefficient de réflexion moyen atteint une valeur statique de 16 % et arrive à une valeur moyenne maximale de 64%.

La figure (III.27-d) présente la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ de la combinaison CeCrO_3 en employant l'approximation mBJ. Les transitions électroniques entre les états de bande de valence et de conduction occupés et inoccupés sont visibles dans notre composé sous forme de pics de faible intensité. À l'énergie $E=E_p=29.10$ eV. Le composé CeCrO_3 présente un pic très intense qui correspond à la valeur énergétique des plasmons.

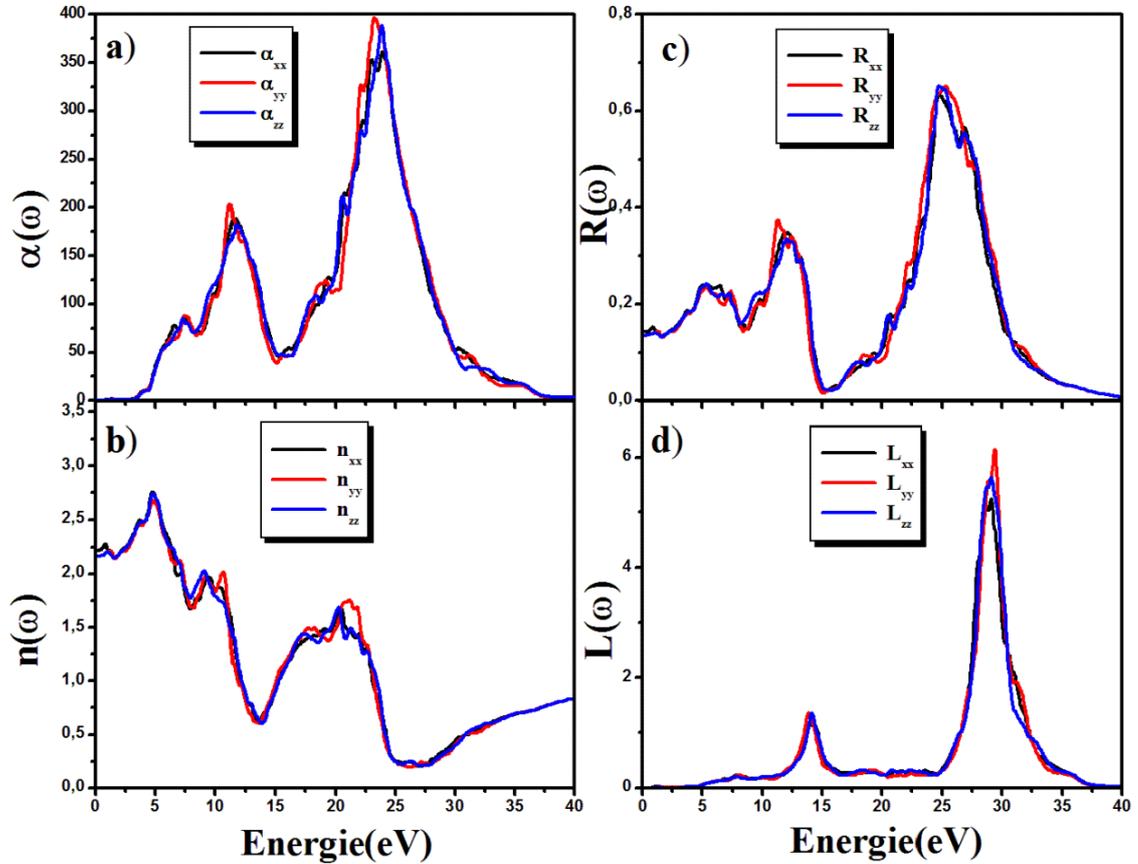


Figure III.27 : (a) L'absorption $\alpha(\omega)$, (b) l'indice de réfraction $n(\omega)$, (c) la réflectivité $R(\omega)$ et (d) la perte d'énergie $L(\omega)$ par la TB-mBJ de CeCrO_3

Tableau III.8. Constante diélectrique statique calculée $\epsilon_1(\omega)$, indice de réfraction statique $n(\omega)$ pour CeCrO_3 .

CeCrO ₃	GGA+U		TB-mBJ	
	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
E// _x	5.36	2.31	4.88	2.20
E// _y	5.16	2.27	4.65	2.15
E// _z	5.29	2.30	4.65	2.15
$\frac{E//_x + E//_y + E//_z}{3}$	5.27	2.29	4.72	2.16

III.4. 2. 3. Fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$, coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, réflectivité $R(\omega)$ et fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ pour EuCoO_3 .

III.6. 2. 3-a. L'approximation GGA+U

Comme le montre la figure (III.28), l'approximation GGA+U a été utilisé pour déterminer les composantes réelles $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe des matériaux pérovskites EuCoO_3 .

Le grand pic est la caractéristique la plus marquante de la composante imaginaire $\epsilon_2(\omega)$. La partie imaginaire moyenne optique commence à environ 0,01 eV, ce qui correspond à une limite d'absorption fondamentale dans la région du spectre infrarouge (IR) et à la transition optique directe (Γ - Γ). Les pics de $\epsilon_2//x$, $\epsilon_2//y$ et $\epsilon_2//z$ correspondent aux transitions optiques de la bande de valence à la bande de conduction, cette absorption étant due à la transition entre les états O-2p jusqu'à Co-3d ou les états de valence O-2p dans la bande de conduction, ou entre les états Co-3d jusqu'à Eu-4f. Nous pouvons remarquer trois pics dans la gamme d'énergie [0 eV à 25 eV], où il y a une anisotropie optique dans ces pics, et néanmoins, malgré cette anisotropie, les trois composants montrent une ressemblance. Les valeurs maximales des pics pour $\epsilon_2//x$, $\epsilon_2//y$ et $\epsilon_2//z$ sont autour de l'énergie 1.003 eV, c'est-à-dire correspondant à cette valeur le spectre visible. Alors, ce composé est un bon en relation avec la cellule solaire.

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ débute à 15,21, 11,92, et 14,33 pour les directions des composantes $\epsilon_1//x$, $\epsilon_1//y$, et $\epsilon_1//z$, respectivement. La partie réelle débute sa décroissance, où elle est inférieure à zéro dans deux des plages d'énergie [9,80 eV à 13,56 eV] et [21,36 eV à 26,27 eV].

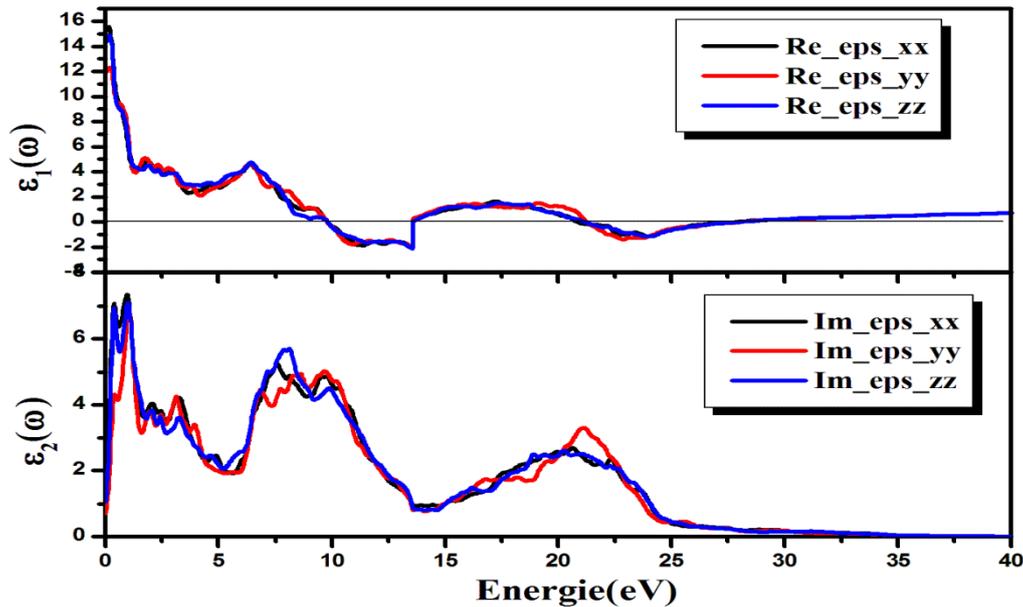


Figure III.28 : Les parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique complexe par la GGA+U de EuCoO_3

On a obtenu les courbes des composantes optiques $\alpha(\omega)$, $n(\omega)$, $R(\omega)$, et $L(\omega)$ en appliquant GGA+U (Figure III.29 (a), (b), (c), et (d) courbes, respectivement) le long des trois directions de polarisation.

A partir de la figure (III-29-a), on remarque que l'absorption moyenne du composé EuCoO_3 commence à partir d'énergies voisines de zéro car la nature du composé dans cette approximation, alors qu'il s'agit d'un demi-métal. L'absorption commence à augmenter de sorte qu'il se forme deux pics. Le premier pic est à l'énergie moyenne de 13,47 eV, tandis que l'absorption atteint une valeur maximale dans le deuxième pic, qui est aux énergies de 22,41 eV, 22,66 eV et 23,83 eV pour les directions $\alpha//x$, $\alpha//y$ et $\alpha//z$, respectivement, où nous remarquons une anisotropie optique dans ce pic. Ensuite, l'absorption diminue jusqu'à devenir nulle à des énergies plus élevées.

Selon la figure (III.29-b), les valeurs statiques de l'indice de réfraction du composé EuCoO_3 sont de 3,90, 3,45 et 3,80 pour les composants d'indice $n_0//x$, $n_0//y$ et $n_0//z$, respectivement. Ensuite, il commence à diminuer jusqu'à arriver à son minimum à deux moments dans l'énergie 13,47 eV et 25,25 eV, où ces deux valeurs d'énergie correspondent à la valeur maximale d'absorption.

Chapitre III Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

La figure (III.29-c) montre la variation de la réflectivité en fonction de l'énergie, qui est obtenue par l'approximation GGA+U pour le matériau EuCoO_3 . On constate que le coefficient de réflexion commence à 33% en valeur statique. Par contre, la valeur moyenne de la réflexion est égale à 30%, ce résultat est situé dans le gamme visible, donc ce matériau sera privilégié pour la réalisation d'applications technologiques.

La Figure (III.29-d) montre la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ de la combinaison EuCoO_3 en utilisant l'approximation GGA+U. Dans notre composé, on observe des pics de basse intensité qui correspondent aux transitions électroniques entre les états de bande de valence et de conduction occupés et inoccupés. Le pic maximal à l'énergie $E = E_p = 28,18 \text{ eV}$, Les deux pics correspondent à la résonance du plasma et la fréquence correspondante est appelée fréquence du plasma ω_p .

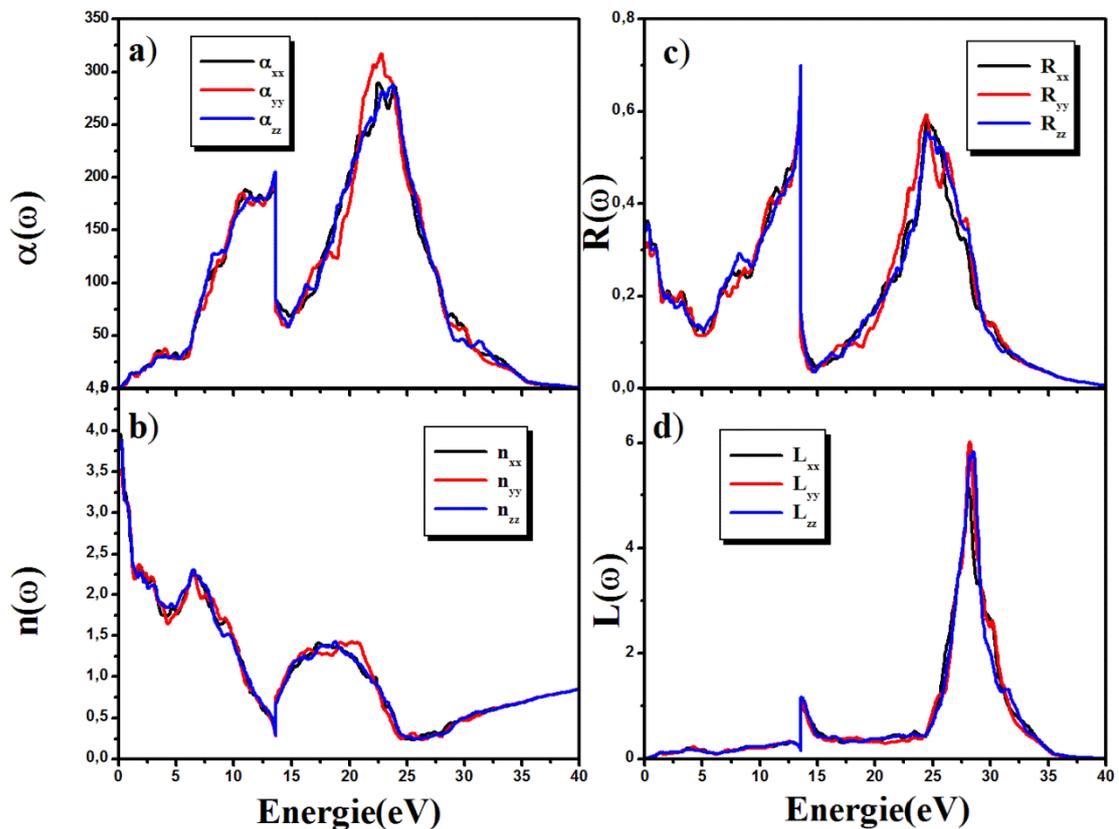


Figure III.29 : (a) L'absorption $\alpha(\omega)$, (b) l'indice de réfraction $n(\omega)$, (c) la réflectivité $R(\omega)$ et (d) la perte d'énergie $L(\omega)$ par la GGA+U de EuCoO_3

III.6. 2. 3-b. L'approximation TB-mBJ

La figure (III.30.) illustre les parties réelles $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ calculées de la fonction diélectrique complexe du matériau pérovskite EuCoO_3 en utilisant le potentiel TB-mBJ.

L'absorption initiale de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ commence à des énergies de 1,24 eV, 1,23 eV et 1,29 pour $E_{0//x}$, $E_{0//y}$ et $E_{0//z}$, respectivement, où ces énergies correspondent à la transition optique directe (Γ - Γ) et à la bande interdite électronique directe qui est égale à 1,41 eV dans la région du spectre visible. Les trois pics larges trouvent aux énergies moyennes 5.80 eV, 10.96 eV et 22.26 eV, respectivement, dans lesquels ces pics présentent les transitions entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi il trouve une anisotropie claire entre la composante la partie imaginaire $\epsilon_{2//x}$, $\epsilon_{2//y}$ et $\epsilon_{2//z}$, dans ces pics.

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ calculée de la fonction diélectrique commence à 4,63, 4,54 et 4,56, pour les directions des composantes $\epsilon_{1//x}$, $\epsilon_{1//y}$, et $\epsilon_{1//z}$, respectivement. La partie réelle est augmentée jusqu'à sa valeur maximale, où elle est cette augmentation dans les régions visibles et ensuite ultraviolettes. Le pic principal de la partie réelle $\epsilon_1^{moy}(\omega)$ correspond à l'énergie de 2.82 eV. Il existe deux gammes d'énergies [11,24 eV à 13,95 eV] et [22,50 eV à 27,38 eV] dont les courbes de la partie réelle diminuent en dessous de zéro.

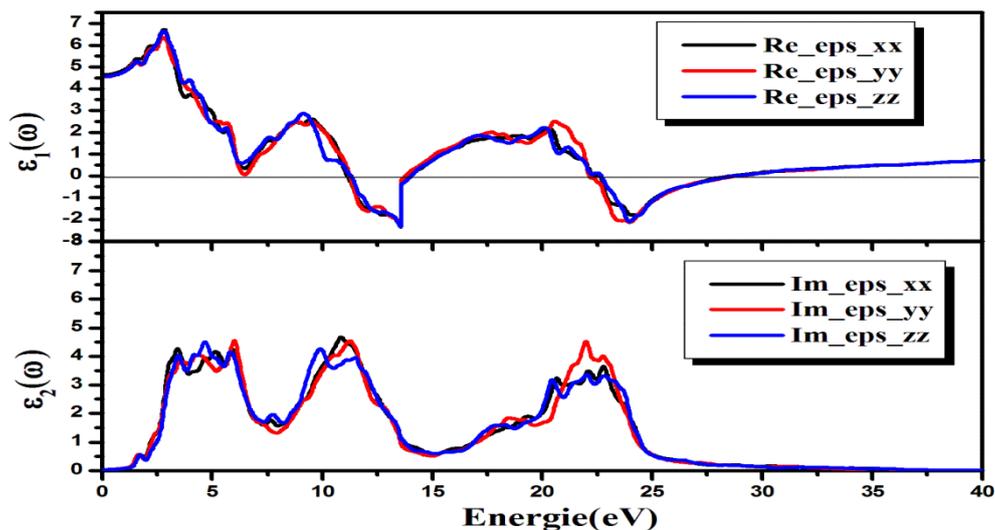


Figure III.30 : Les parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique complexe par la TB-mBJ de EuCoO_3

Chapitre III Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

On a calculé les composantes optiques $\alpha(\omega)$, $n(\omega)$, $R(\omega)$ et $L(\omega)$ avec TB-mBJ, comme le montre la figure (III.31).

En analysant la Figure. (III.31-a), on constate que la première absorption qui se produit est démarrée aux énergies 1,11 eV, 1,05 eV et 1,08 eV pour les composantes $\alpha_0//x$, $\alpha_0//y$ et $\alpha_0//z$, respectivement, où correspond au spectre énergétique visible. L'absorption pour ce composé EuCoO_3 forme deux pics aux énergies moyennes 11,32 eV et 23,53 eV, où le deuxième pic est à la valeur maximale, après cette valeur l'absorption diminue et devient nulle.

Comme on peut le voir sur la figure (III.31-b), les valeurs statiques de l'indice de réfraction de EuCoO_3 commencent à 2,15 pour l'indice $n_0//x$ et 2,13 pour les indices $n_0//y$ et $n_0//z$. L'indice de réfraction moyen augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale $n^{moy}(\omega) = 2.62$, où il s'agit de cette augmentation dans la gamme d'énergie pour les spectres visible et ultraviolet. Ensuite, l'indice de réfraction commence à diminuer.

Dans la figure (III.31-c), la variation de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie commence à une valeur moyenne d'environ 9%. Elle présente deux pics 34% et 63% pour les énergies 11.78 eV et 25 eV, respectivement.

La figure (III. 31-d) montre la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ pour le composé EuCoO_3 . La perte d'énergie est très faible et proche de zéro dans les régions infrarouge et visible. Donc ce matériau ne perd pas beaucoup d'énergie, surtout l'énergie dans le spectre visible. Le pic maximal à 28,91 eV à l'énergie moyenne la plus élevée qui est correspond à la valeur d'énergie du plasmons

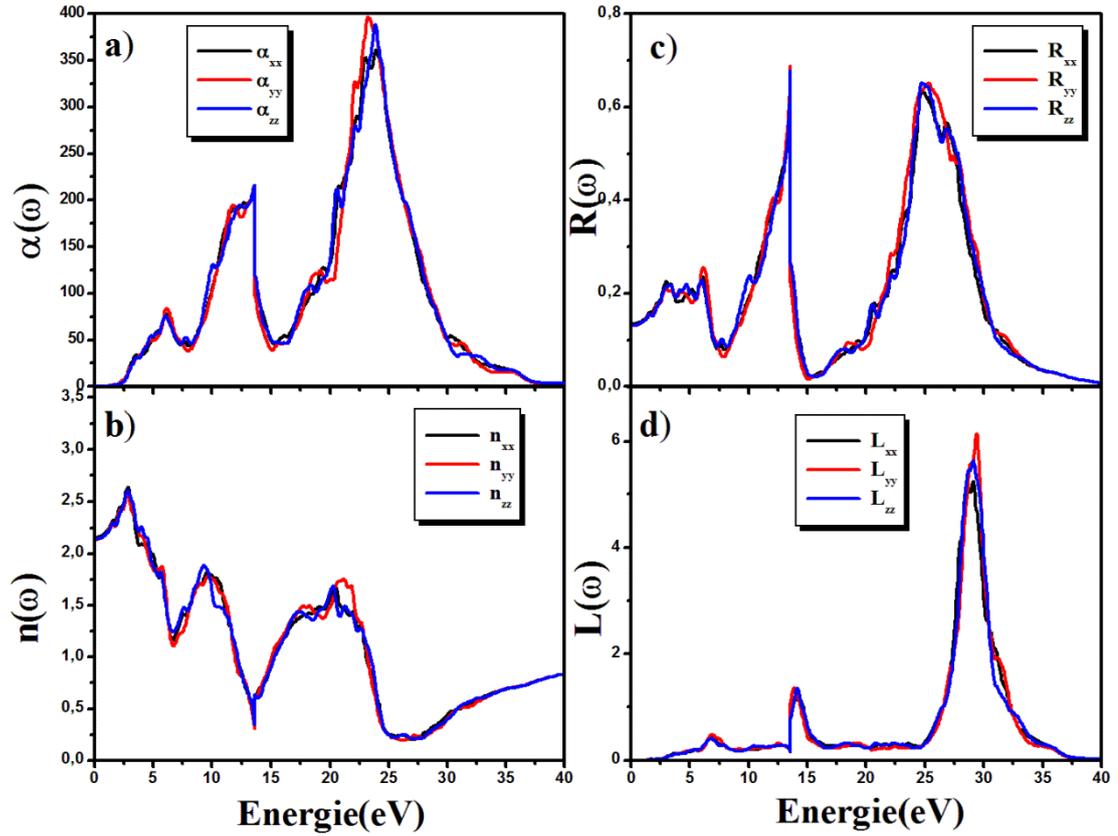


Figure III.31 : (a) L'absorption $\alpha(\omega)$, (b) l'indice de réfraction $n(\omega)$, (c) la réflectivité $R(\omega)$ et (d) la perte d'énergie $L(\omega)$ par la TB-mBJ de EuCoO_3

Tableau III.9. Constante diélectrique statique calculée $\epsilon_1(\omega)$, indice de réfraction statique $n(\omega)$ pour EuCrO_3 .

EuCoO ₃	GGA+U		TB-mBJ	
	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
E//x	15.21	3.90	4.63	2.15
E//y	11.92	3.45	4.54	2.13
E//z	14.33	3.80	4.56	2.13
$\frac{E//x + E//y + E//z}{3}$	13.82	3.74	4.57	2.136

III.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats relatifs aux propriétés structurales, électroniques et optiques des composés EuCrO_3 , CeCrO_3 et EuCoO_3 , où nous appliquons trois approximations : GGA, GGA+U et mBJ.

Les principaux résultats de ce travail sont que les paramètres de réseau calculés pour EuCrO_3 , CeCrO_3 et EuCoO_3 sont plus proches des résultats expérimentaux, puisque dans ces composés nous trouvons que l'état de phase FM est le plus stable. En utilisant uniquement le potentiel GGA, nous trouvons que les composés EuCrO_3 et CeCrO_3 sont deux métaux et le composé EuCoO_3 est un semi-métal. Le potentiel GGA+U n'a pas d'impact sur l'état des composés EuCrO_3 et EuCoO_3 , mais il change l'état du CeCrO_3 de métal à semi-conducteur. Alors que le potentiel mBJ change les trois composés de métaux à semi-conducteurs, cette variation a un impact sur les moments magnétiques, en particulier pour CeCrO_3 et EuCoO_3 . La variation des bandes interdites donne accès à des propriétés optiques différentes.

Référence

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria,(2001).
- [2] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh, Solid State Comm. 114, 15 (2000).
- [3] J. P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. Lett. 51, 1884 (1983)
- [4] L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. 51, 1888 (1983).
- [5] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [6] V. I. Anisimov, O. Gunnarsson , Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals, Phys. Rev. 43, 7570-7574(1991).
- [7] Tran, F., and Blaha, P., Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, PRL, 102, 226401 (2009).
- [8] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390(1944).
- [9] K. Dev Singh, R. Pandit, R. Kumar. J. Solis. State. Sciences, 85, 70-75 (2018).
- [10] L. Boudad, M. Taibi, A. Belayachi, M. Abd-lafdil. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31, 354-360 (2020).
- [11] M. Taheri, F. S. Razavi, Z. Yamani, R. Flacau, C. Ritter, S. Bette, and R. K. Kremer J. Phys. Rev. B, 99, 054411(2019)
- [12] R. Shukla, A.K. Bera, S.M. Yusuf, S.K. Deshpande, A.K. Tyagi, W. Hermes, M. Eul, R. Pöttgen, J. Phys. Chem. C 113 (29), 12663(2009).
- [13] A. Abbad, W. Benstaali, H.A. Bentounes, S. Bentata b, Y. Benmalem, J. Solid State Communications 228, 36–42(2016).
- [14] Seijas J.G., Prado Gonjal J., Brande D.A., Terry I., Moran E., Schmid R.: Microwave-assisted synthesis, microstructure, and magnetic properties of rare-earth cobaltites. Inorganic Chemistry 56, 627-633(2017).
- [15] S. L. L. M. Ramos and M. Oguni, Phy. Review B 83, 085109 (2011)
- [16] P. Larson and R. L. Lambrecht Walter, Phys. Rev. B 75045114 (2007).
- [17] H. T. Jeng and G. Y. Guo, Phys. Rev. B 67 094438 (2003).
- [18] M. Chakraborty, P. Pal, B.R. Sekhar, Solid State Commun. 145, 197–200(2008).

Chapitre III Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

- [19] S. K. Pandey, A. Kumar, S. M. Chaudhari, and A. V Pimpale, *J. Phys.: Condens. Matter* 18, 1313 (2006).
- [20] S. K. Pandey, A. Kumar, S. Patil, V. R. R. Medicherla, R S. Singh, K. Maiti, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, and A. V. Pimpale, arXiv:0707.1070(2007).
- [21] K. Dev Singh, R. Pandit, R. Kumar, *J. Solis. State. Sciences* 85,70–75(2018).
- [22] S. Terkhi, R. Bentata, F. Bendahma, T. Lantri, S. Bentata, Z. Aziz, B. Abbar, *Indian. J. Phys* 95, 833–839(2021).
- [23] B. Bouadjemi, S. Bentata, A. Abbad, W. Benstaali, B. Bouhafs, *J. Solid State Communications* 168, 6–10(2013).
- [24] Mubarak, A.A., Al-Omari, S.: *J. Magn. Magn. Mater.* 382, 211 (2015).
- [25] Zener, C.: *Phys. Rev.* 82, 403 (1951).
- [26] N. Panwar, I. Coondoo, Surendra Kumar, Sandeep Kumar, M. Vasundhara, Ashok Rao, *Journal of Alloys and Compounds* 792 ,1122–1131(2019).
- [27] L. Boudad, M. Taibi, A. Belayachi, M. Abd-Lefdil, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 31,354(2020).
- [28] R. Mguedla, A. Ben Jazia Kharrat, M. Saadi, K. Khirouni, N. Chniba-Boudjada, W. Boujelben, *Journal of Alloys and Compounds* 812 152130(2020).
- [29] M. I. Ziane, Z. Bensaad, B. Labdelli, H. Bennacer *Sensors & Transducers*, Vol. 27, Special Issue, 374, May (2014).
- [30] J. S. Tell, *Phys. Rev.* 104, 1760(1956).
- [31] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Electrodynamics in Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [32] H. A. Kramers, *Collected Science Papers*, North Holland, Amsterdam, 333(1956).
- [33] R. De. L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12, 547(1926).
- [34] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).

Chapitre III Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

- [35] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials P. pp 243–344(2010).
- [36] S. M. Hosseini. Physica, B 403 (2008) 1907.roperties. Berlin: Springer-Verlag, 233(1999).
- [37] D. Lee, A. M. Johnson, J. E. Zucker, C. A. Burrus, R. D. Feldman, R. F. Austin, IEEE Photon. Technol. Lett. 4,949(1992).
- [38] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, 2093(1962).
- [39] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, H. Fjellvag, B.G. Svensson, J. Appl. Phys. 106,(2009).
- [40] M. Fox, Optical Properties of Solids, Academic Press, New York, (1972).
- [41] S. Wang, Y.L. Du, W.H. Liao, J. Chin. Phys. B. 26, 017806(2017).
- [42] Q. Mahmood, M. Hassan, S.H.A. Ahmad, Atiba Shahid, A. Laref, J. Phys Chem Solids. 120, 87–95(2018).
- [43] N.A. Noor, Q. Mahmood, M. Hassan, A. Laref, Muhammad Rashid, J. Mol. Graph. Model. 84,152–159(2018).

Chapitre IV
Etude des
propriétés
thermodynamiques

IV.1.Introduction

Le calcul des caractéristiques thermodynamiques, qui constituent la base de la physique de l'état solide et des applications pratiques, permettant de progresser dans la compréhension et la prédiction du comportement des matériaux existants ou nouveaux (stabilité chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, états de phases et microstructures, etc.) ainsi que dans l'optimisation des processus d'élaboration de ces mêmes matériaux. En outre, la recherche thermodynamique peut nous aider à mieux comprendre le comportement unique des matériaux dans des environnements où la pression et la température diffèrent de celles observées dans des conditions normales. En effet, la variation de la température et de la pression entraîne une vibration du réseau et, en conséquence, affecte la densité du matériau, ce qui entraîne une dilatation ou une contraction thermique et donc une modification des caractéristiques thermodynamiques. Jusqu'à présent, il n'y a pas eu d'études thermodynamiques théoriques ou expérimentales sur ces composés pérovskites EuCrO_3 , CeCrO_3 et EuCoO_3 . Cependant, la recherche théorique basée sur la modélisation des propriétés thermodynamiques est d'une grande importance pour créer une base de données, servant de référence aux expérimentateurs, complétant les travaux théoriques existants sur cette importante classe de matériaux, prédisant de nouveaux impacts et concevant de nouveaux matériaux.

IV.2 Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques

La recherche sur les propriétés thermodynamiques thermiques des composés est d'une importance primordiale en raison de leur rôle essentiel dans la recherche scientifique orientée vers diverses applications industrielles. Les progrès dans la connaissance du matériau ont permis d'obtenir des résultats plus intéressants. Alors que les calculs *ab initio* aient successivement permis de prédire les propriétés structurales et électriques de nombreux matériaux, ceux-ci se cantonnent fréquemment à la température de 0 K. Ces matériaux sont souvent utilisés à température ambiante, bien qu'ils puissent également être utilisés à des températures élevées. Dans le but d'étendre nos connaissances sur les caractéristiques spécifiques de nos composés, lorsqu'ils sont soumis à des contraintes sévères telles que la haute pression et la haute température, nous avons employé le modèle quasi-harmonique de Debye [1-5], mettre en œuvre le code Gibbs [1], associé à la méthode FP-LAPW pour examiner les effets de ces paramètres sur nos matériaux.

IV.2.1. Loi de Dulong et Petit

Pierre Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit, deux chimistes français, ont découvert cette loi pour la première fois en 1819 [6]. Elle affirme qu'à haute température, la capacité thermique molaire de tout solide tend vers une valeur constante de $3R$, où R est la constante des gaz idéaux ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

IV.2.2. Modèle de Debye

Peter Debye a conçu le modèle de Debye en 1912 pour décrire le comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Les vibrations du réseau d'atomes qui composent le solide peuvent être étudiées à l'aide de ce modèle. Lorsqu'il s'agit de températures élevées, le modèle de Debye correspond à la loi de Dulong et Petit.

IV.2.3. Le modèle quasi harmonique

Au départ, dans l'approximation statique, une série de calculs de l'énergie totale en fonction du volume ($E-V$) ont été effectués. Les propriétés macroscopiques à $p=0$ GPa et $T=0\text{K}$ sont ensuite déterminées à l'aide d'une équation d'état numérique (EOS), qui est ensuite utilisée pour déduire les caractéristiques macroscopiques en fonction de la pression P et de la température T à l'aide des relations thermodynamiques traditionnelles. La fonction de non-équilibre de Gibbs $G^*(V; P, T)$ est utilisée dans ce modèle quasi-harmonique. La fonction de Gibbs hors équilibre dans ce modèle peut être exprimée par la formule ci-dessous :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{Vib}(T, \theta(V)) \quad (\text{IV.1})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspondant à la constante de la pression hydrostatique, $\theta(V)$ est la température de Debye et A_{Vib} est l'énergie vibratoire libre de Helmholtz qui peut être déterminée, de manière rigoureuse, par un calcul statistique, ce qui demande la connaissance exacte des niveaux vibratoires, pour cette raison, il est habituel d'introduire l'approximation quasi-harmonique pour décrire A_{Vib} [7,8].

$$A_{Vib}(\theta, T) = nKT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (\text{IV.2})$$

Où n représente le nombre d'atomes par formule moléculaire et $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ est l'intégrale de Debye qui est écrite comme suit :

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \frac{3}{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{IV.3})$$

Dans le cas d'un solide isotrope, θ_D est donné par la formule suivante [8] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left(6\pi^2 V^{1/2} n\right)^{1/3} \sqrt{\frac{B_s}{M}} f(\sigma) \quad (\text{IV.4})$$

Où M représente la masse moléculaire par unité de cellule et B_s représente le module de compressibilité adiabatique [9], qui est estimé par la compressibilité statique.

$$B_s \approx B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2}\right) \quad (\text{IV.5})$$

Où E représente l'énergie totale du matériau pour une température de 0K, l'énergie du matériau considéré (E) en fonction du volume (V) étant obtenue par la méthode FP-LAPW pour des conditions statiques ($T = 0\text{K}$), le modèle de Debye quasi-harmonique permet de calculer la température de Debye à l'aide des équations (IV.4) et (IV.5).

Où $f(\sigma)$ s'écrit sous la forme suivante [10,11] :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{21+\sigma}{31-2\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{11+\sigma}{31-\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (\text{IV.6})$$

σ représente le coefficient de poisson, qui est égal à 0,25 [12].

En maintenant le volume V constant, la fonction de Gibbs de non-équilibre en fonction de $G^*(V; P, T)$ est réduite, ce qui nous permet d'obtenir l'équation d'état (EOS) thermique [11].

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (\text{IV.7})$$

L'équation thermique d'état EOS $V(P, T)$, le module isotherme de compression B_T , la capacité thermique volumique C_V , la capacité thermique à pression constante C_P et le coefficient de dilatation thermique peuvent tous être obtenus en résolvant l'équation (IV.7).

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \quad (\text{IV.8})$$

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{IV.9})$$

$$C_P = C_V(1 + \alpha\gamma T) \quad (\text{IV.10})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{V B_T} \quad (\text{IV.11})$$

Où γ est le paramètre de Gruneisen, qui est un paramètre sans dimension décrivant la relation entre la variation de fréquence d'un mode vibratoire d'un réseau cristallin (phonon) et la variation de volume [13,9]. Sa définition est la suivante :

$$\gamma = \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{IV.12})$$

La dilatation thermique est provoquée par un accroissement de l'espacement interatomique moyen lorsque la température est augmentée. Les atomes vibrent avec la plus petite quantité d'énergie potentielle possible. La courbe d'énergie potentielle d'espacement est dissymétrique (parce qu'il est plus facile pour les atomes de se déplacer à l'écart que de se rapprocher les uns des autres). Étant donné que les vibrations atomiques augmentent avec la température, l'espacement moyen augmente également [13].

Dulong et Petit ont découvert en 1818 que les capacités calorifiques atomiques des solides, notamment C_V ou C_P , étaient de l'ordre de $3R$ ou $25J.K^{-1}.mol^{-1}$. Cette loi a été essentielle pour déterminer les masses des atomes [6].

Le modèle de Debye quasi-harmonique, dans lequel la température de Debye ne dépend que du volume du cristal, a été utilisé pour calculer les valeurs thermiques de notre composé : $\Theta_D(V)$. Cette approche, qui n'utilise qu'un ensemble de points $(V, E(V))$ déterminés en régime permanent pour $T = 0$ K et $P = 0$ GPa, a été mise en œuvre dans le code Gibbs.

Il est intéressant de noter que la prise en compte des impacts de la température, qui sont principalement liés aux degrés de liberté vibrationnels au sein du cristal, est plus délicate. La température peut être incluse dans un calcul théorique de deux manières : les simulations de dynamique moléculaire [14] et l'approximation quasi-harmonique (QHA) [15]. La précédente est bien adaptée aux conditions autour de la limite classique, à des températures proches ou supérieures au point de fusion. Ce derrière est construit sur l'approximation harmonique, ce

qui signifie qu'elle n'est précise que pour des températures de l'ordre de la température de Debye ou inférieures à celle de celle-ci.

Le QHA est simple parce qu'il est utilisé par tout le monde et les résultats sont raisonnables, à moins d'aller à des températures extrêmement élevées. Le QHA est correct dans la limite de la température zéro et extrêmement raisonnable tant que la température n'est pas trop élevée en termes d'effets anharmoniques. Les effets anharmoniques ne sont pas présents dans la version la plus récente de l'algorithme Gibbs2 [16,17], sauf à travers la variation des fréquences caractéristiques avec le volume sonore. La question de Debye est plus délicate car Debye est une approximation assez importante. Toutefois, elle fonctionne efficacement pour les solides épais simples. Voir, par exemple, la référence [18].

IV.3. Résultats et interprétations

Dans cette section, nous calculons les propriétés thermodynamiques des trois composés (EuCrO_3 , CeCrO_3 et EuCoO_3) sur une plage de température de 0 à 1200K, ainsi que l'influence de la pression sur une plage de 0 à 20GPa. Par ailleurs, nous étudions certains paramètres, notamment : le paramètre de réseau, le module de compressibilité, la température de Debye, la dilatation thermique, la capacité thermique à volume constant C_V , la capacité thermique à pression constante C_P et l'entropie.

IV.3.1. Les propriétés thermodynamiques pour EuCrO_3

La figure (IV.1-a) présente la variation du volume de la cellule unitaire en fonction de la température à des pressions données. On constate qu'à une température donnée, le volume diminue lorsque les pressions augmentent. Par contre, à une pression donnée, le volume augmente avec la température avec une vitesse très lente. L'inspection des données de la figure (IV.1-a) montre que notre volume calculé pour EuCrO_3 est de 1546.51 bohr^3 à pression et température nulles, ce qui concorde bien avec les données obtenues dans les propriétés structurales (1542.08 bohr^3). C'est un résultat logique, il est dû au fait que la température provoque la dilatation du volume et la pression supprime cet effet. La valeur calculée du volume V pour le composé EuCrO_3 à $T=300 \text{ K}$ et $P=0 \text{ GPa}$ est égal 1548.06 bohr^3

Figure. (IV.1-b), nous avons tracé la variation du module de compressibilité avec la température à différentes pressions. Nous pouvons remarquer la diminution linéaire du module de compressibilité avec la température. Ceci est dû au fait que l'augmentation de la

température entraîne une diminution de la dureté du matériau. Dans l'état initial, température nulle et pression nulle, le module de compressibilité calculé est de 187,16 GPa, cette valeur du module de compressibilité est en accord raisonnable avec la valeur de 192,331 GPa calculée à partir des propriétés structurales. De plus, à 300 K et à pression nulle, le module de compressibilité est de 186,44 GPa. Par conséquent, le matériau étudié est caractérisé par un taux de compressibilité élevé et une dureté élevée.

Comme nous l'avons vu dans cette section, la température de Debye est une quantité de base qui est directement liée à diverses propriétés physiques du matériau (comme la chaleur spécifique, le point de fusion, etc...). La variation de la température de Debye sous l'influence de la température et de la pression nous aide à savoir que les oscillations thermiques des particules à fréquence variable changent avec la température et la pression. Par conséquent, la température de Debye estime la fréquence de vibration des solides. Nous avons calculé la dépendance de la température et de la pression de la température de Debye pour le composé EuCrO_3 . De toute évidence, d'après la figure (IV.1-c), la température de Debye augmente lorsque la pression augmente. D'autre part, lorsque la température augmente, la température de Debye diminue, mais par rapport à l'augmentation de la pression, la température de Debye diminue lentement. Notre température Debye calculée à 300 K et 0 GPa est égale à 722,77 K.

Le concept de dilatation thermique fait référence à la tendance de la matière à changer de volume en réponse à un changement de température. Elle résulte de l'anharmonicité des forces interatomiques, qui peut être expliquée à l'aide de l'approximation quasi-harmonique, qui suppose que les fréquences de vibration du réseau sont indépendantes de la température mais dépendent du volume. La variation du coefficient de dilatation thermique α de composé EuCrO_3 en fonction de la température est montrée à des pressions déterminées dans la figure (IV.1-d). On constate que pour une température donnée, α diminue lorsque la pression augmente, devient faible à des pressions plus élevées. Par ailleurs, il est clair que α augmente de manière exponentielle à des températures plus basses ($T < 400$). Puis, à de la 600 K, elle sature à une valeur presque constante, et la variation de α avec température se rapproche régulièrement de la croissance linéaire. A $T=300$ K et sous la pression $P=0$ GPa le coefficient de dilatation thermique α est égal à $0.72 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$.

La figure (IV.2-e) représente l'évolution de la capacité thermique C_V en fonction de la température et de la pression pour le composé EuCrO_3 , la courbe de la capacité thermique C_V montre deux comportements différents. La C_V croît rapidement avec la température à basse

température, confirmant la loi de T^3 [19] qui a été découverte expérimentalement pour les basses températures. La capacité thermique C_v pour diverses pressions se rapproche de la limite de Dulong-Petit lorsque la température dépasse 1000K. En d'autres termes, C_v diminue lorsque la température baisse, ce qui implique que la température et la pression ont des effets opposés, la température ayant un impact plus important sur C_v que la pression. À haute température, il s'agit d'une propriété partagée par tous les solides. De plus, notre C_v calculée à 1000 K et 0 GPa est de 120,57 J/mol.K.

La figure (IV.2-f) illustre la variation de la capacité thermique à pression constante C_p en fonction de la température pour la combinaison EuCrO_3 . nous pouvons clairement voir qu'à basse température, C_p varie de la même manière que C_v , à savoir qu'il est proportionnel à T^3 , alors qu'à haute température, le comportement de C_p diffère de celui de C_v et C_p garde toujours ce rythme croissant. Il est à noter que pour une température donnée, C_p diminue lorsque la pression augmente.

L'augmentation du désordre microscopique du système est corrélée à la production d'entropie au sens physique du terme. Par conséquent, l'entropie (S) peut être définie comme une mesure du degré de désordre d'un système. À l'échelle microscopique, il décrit la dispersion de l'énergie et de la matière. Dans la figure (IV.3-g), l'entropie augmente de façon presque linéaire avec l'augmentation de la température et diminue avec la pression. Les valeurs calculées de l'entropie à $T=300$ K et $P=0$ GPa pour EuCrO_3 est $73.06 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

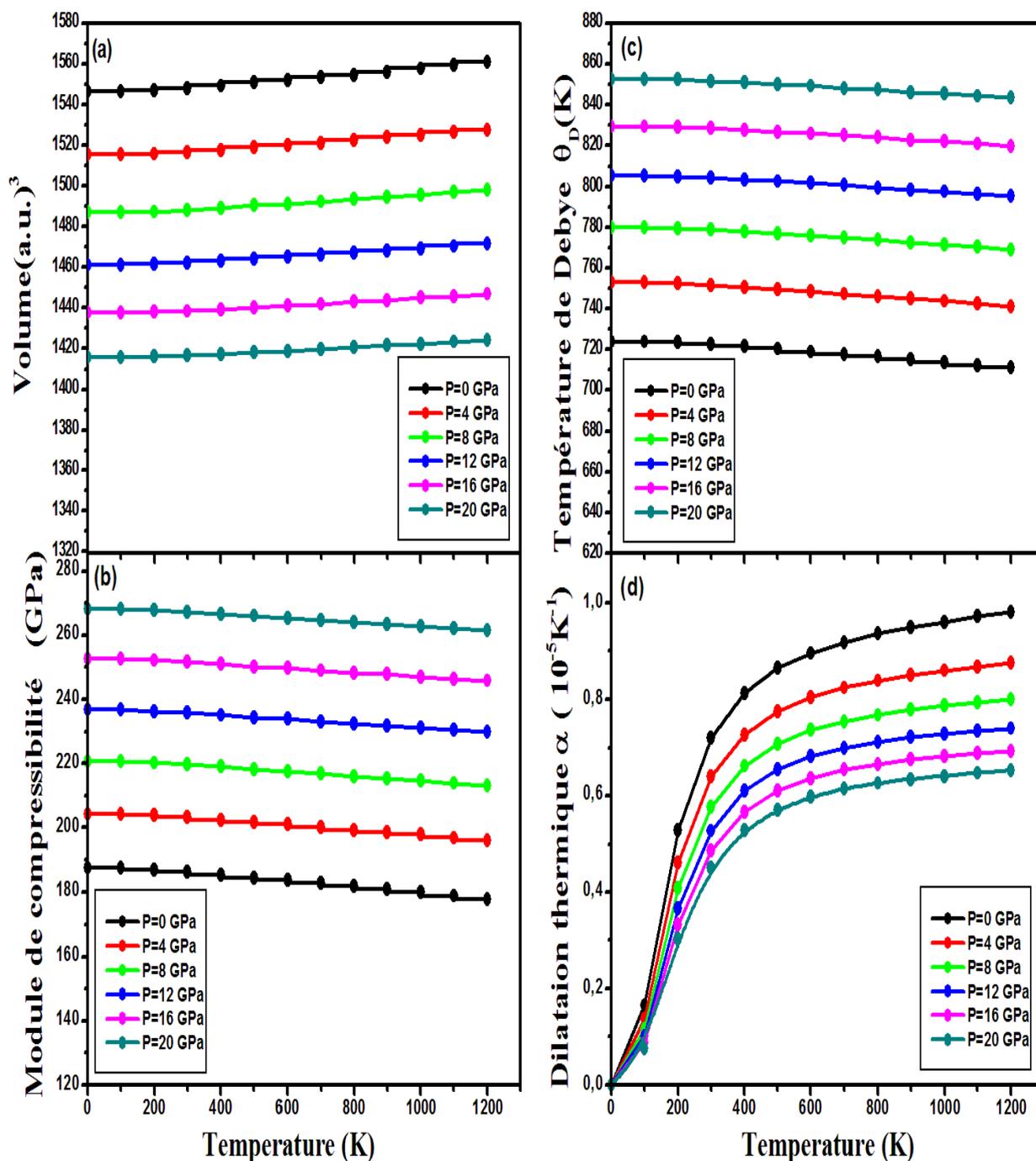


Figure IV.1 : La variation de (a) volume de cellule unitaire (V), (b) module de compression (B), (c) température de Debye (θ_D) et (d) Coefficient de la dilatation thermique, en fonction de la température à différentes pressions pour le composé EuCrO_3

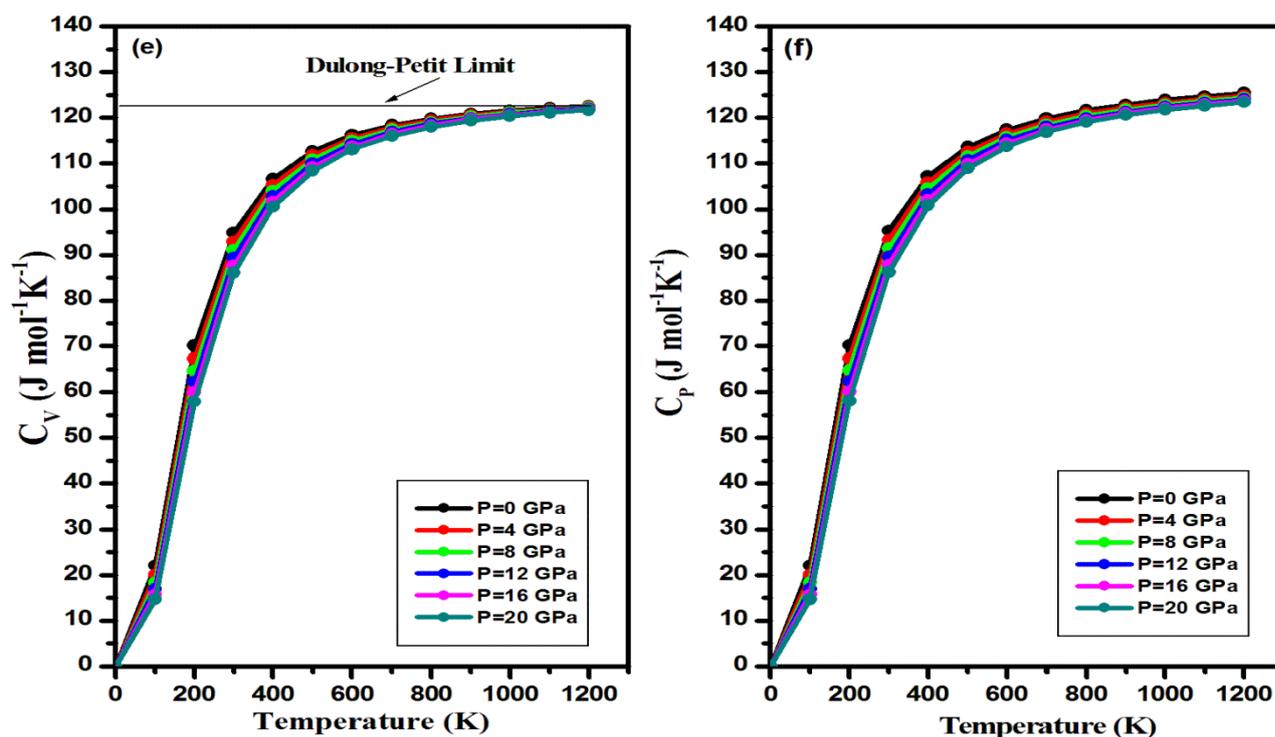


Figure IV.2 : Variation de la capacité calorifique à (e) volume constant et (f) pression constant en fonction de la température pour différentes pressions pour le composé EuCrO_3 .

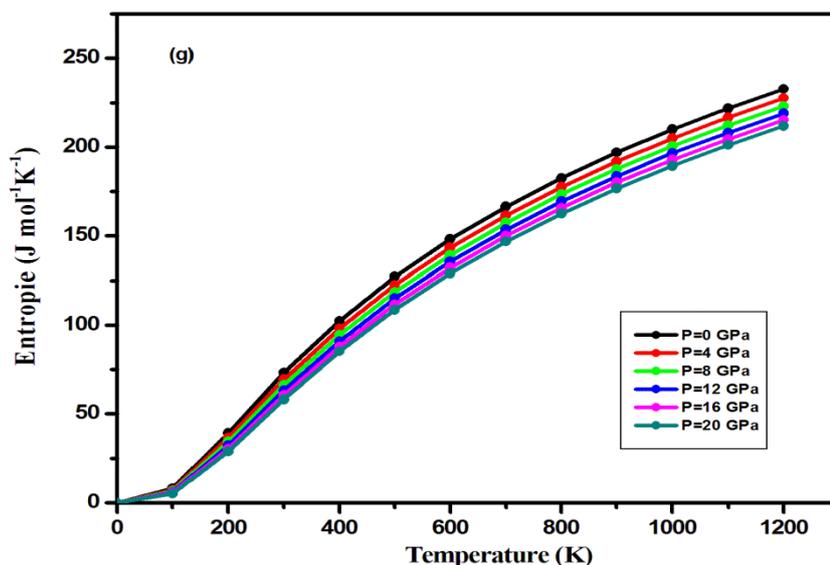


Figure IV.3 : (g) Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour le composé EuCrO_3

IV.3.2. Les propriétés thermodynamiques pour CeCrO₃

La figure (IV.4-a) représente la relation entre le volume et la température à différentes pressions pour le composé CeCrO₃. Comme remarque pour ce matériau, la variation du volume V en fonction des pressions se situe dans la gamme de volume [1461,2 bohr³ à 1625,49 bohr³], mais par rapport à la température inférieure à 200 K, la variation du volume V est presque constante, et à la température supérieure à 200 K, le volume augmente avec l'augmentation de la température. Où la valeur du volume à $P=0$ GPa et $T=0$ K est 1606,68 bohr³ égal cette valeur correspond à la valeur obtenue dans les propriétés structurales (1601,49 bohr³). À $T=300$ K et $P=0$ GPa La valeur calculée du volume V pour le composé CeCrO₃ est de 1608,83 bohr³.

La fluctuation du module de compressibilité B en fonction de la température et de la pression pour le composé CeCrO₃ est présentée dans la figure (IV.4-b). On remarque que le module de compressibilité est linéairement constant à une température inférieure à 200 K, alors qu'à une température supérieure à 200 K, le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température. D'un autre côté, Le module de compressibilité augmente avec l'augmentation de la pression sous pression et diminue avec l'augmentation de la température sous pression. À la température $T=0$ K et pression $P= 0$ GPa, le module de compressibilité B est égal à 167,48 GPa, ce qui est en bon accord avec la valeur 168,943 GPa calculée par l'équation de Murnaghan. A la température $T=300$ K et pression $P= 0$ GPa, le module de compressibilité B est égale à 165,81 GPa.

À partir de la figure (IV.4-c), les courbes de température Debye en fonction de la température à plusieurs pressions sont calculées pour le CeCrO₃. La gamme de variation de la température de Debye est comprise entre [685,76 K et 862,76 K] sous l'effet de la température et de la pression. La valeur obtenue de $\theta_D(K)$ est de 702,03 K pour $P = 0$ GPa et $T=300$ K.

La figure (IV.4-d) montre les différences de dilatation thermique en fonction de la température pour le matériau CeCrO₃ à 0, 4, 8, 12, 16 et 20 GPa. Nous pouvons voir que lorsque la température descend en dessous de 600 K, le coefficient de dilatation thermique augmente rapidement. A la température la plus élevée de 600 K, il sature jusqu'à une valeur pratiquement constante. D'autre part, la dilatation thermique diminue avec l'augmentation de la pression devient faible et à des pressions plus grandes. La valeur de dilatation thermique α est $0,91 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ à $P= 0$ GPa et $T = 300$ K.

La figure (IV.5. e et f) montre les variations de la capacité thermique C_V et C_P en fonction de la température pour différentes pressions pour le matériau CeCrO_3 , respectivement. C_V et C_P ont une valeur nulle lorsque $T=0$. À des températures inférieures à 800 K, les variations du C_V et du C_P augmentent rapidement, mais elles commencent à se stabiliser à des températures supérieures à 800 K. D'autre part, les variations de C_V et C_P sont diminuées par l'augmentation de la pression. A $P=0\text{GPa}$ et $T=300\text{K}$, $C_V=96.27\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $C_P=96.87\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. La capacité thermique C_V commence à être indépendante de la pression à la température de 1000 K, qui est égale à $121,80\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (la limite de Dulong-Petit).

La variation de l'entropie S en fonction de la température et de la pression pour le composé CeCrO_3 est illustrée par les courbes de la figure (IV.6-g). Nous pouvons voir que les entropies pour toute valeur de pression sont nulles à $T=0\text{K}$. En effet, avec l'augmentation de la température, l'entropie augmente de façon exponentielle et en même temps, elle augmente avec l'augmentation de la pression. La valeur d'entropies obtenues à température 300 K et pression 0 GPa est $75,82\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

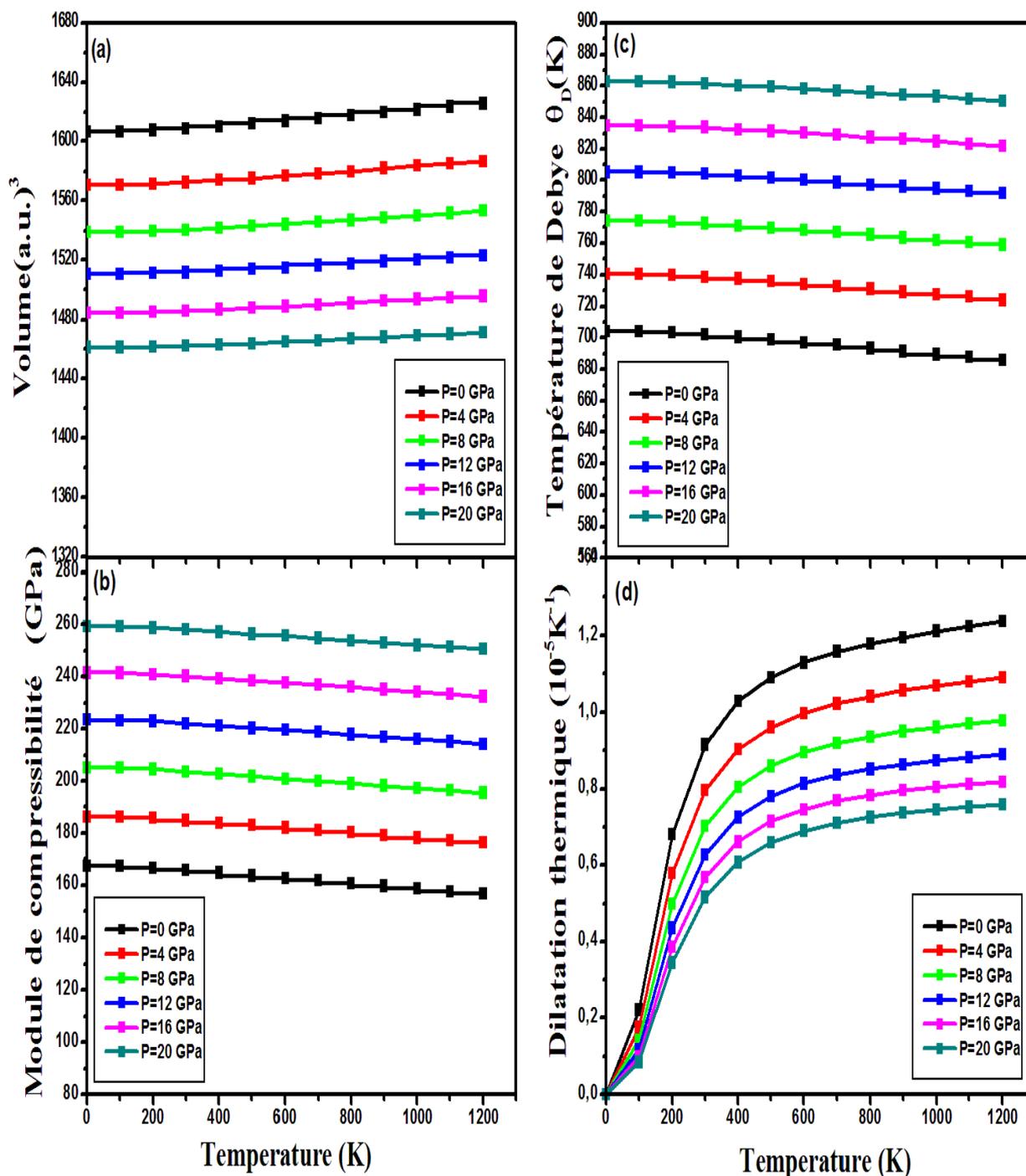


Figure IV.4 : La variation de (a) volume de cellule unitaire (V), (b) module de compression (B), (c) température de Debye (θ_D) et (d) Coefficient de la dilatation thermique, en fonction de la température à différentes pressions pour le composé CeCrO_3

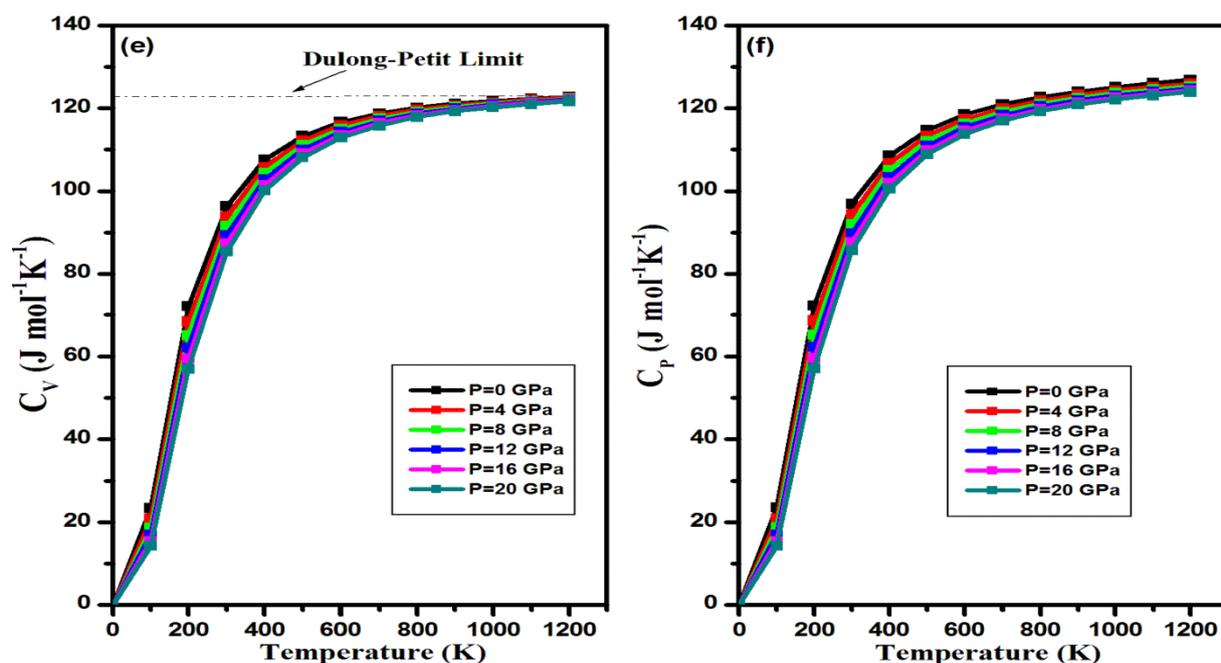


Figure IV.5 : Variation de la capacité calorifique à (e) volume constant et (f) pression constant en fonction de la température pour différentes pressions pour le composé CeCrO_3

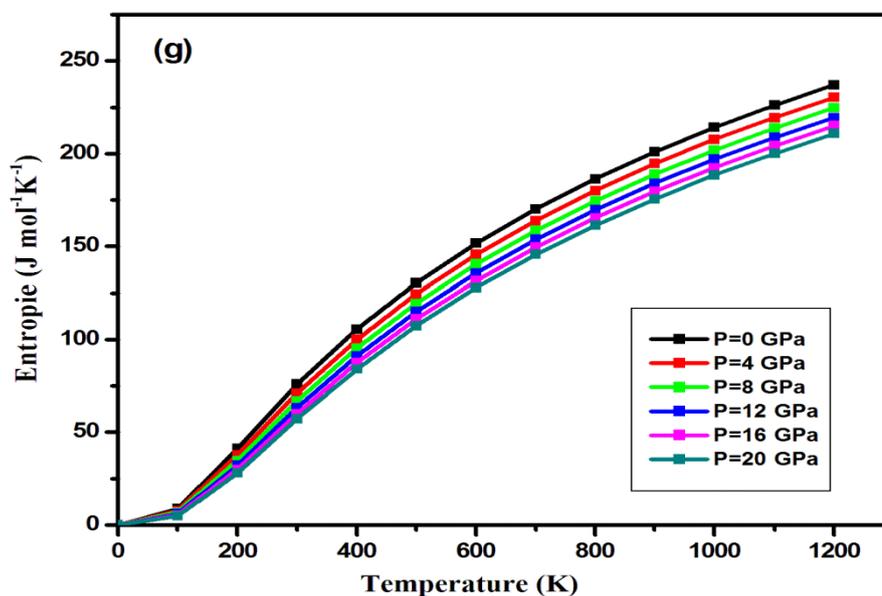


Figure IV.6 : (g) Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour le composé CeCrO_3

IV.3.3. Les propriétés thermodynamiques pour EuCoO_3

La figure (IV.7-a) illustre l'évolution du volume en fonction de la pression pour le matériau EuCoO_3 à différentes températures. On peut voir que le volume varie en fonction de la température et de la pression dans l'intervalle [1359.29 bohr³ à 1493.91 bohr³], lorsque la pression est élevée, le volume diminue, et si la température est élevée, le volume augmente. Où la valeur du volume à $P=0$ GPa et $T=0$ K est 1479.99 bohr³ égal cette valeur correspond à la valeur obtenue dans les propriétés structurales (1481.65 bohr³). A $T=300$ K et $P=0$ GPa, La valeur calculée du volume V pour le composé EuCoO_3 est de 1481.56 bohr³.

La figure (IV.7-b) illustre les variations des modules de compressibilité en fonction de la température et la pression. On peut constater que les courbes des modules de compressibilité diminuent linéairement avec l'augmentation de la température, elles se croisent si la pression augmente. Le module de compressibilité dans l'état initial de température nulle et de pression nulle est de 195,81 GPa, ce qui est en accord raisonnable avec la valeur calculée de 192,76 GPa basée sur les propriétés structurales. A la température $T=300$ K et pression $P=0$ GPa, le module de compressibilité B est égale à 194,42 GPa.

Dans la figure (IV.7-c), les résultats de la variation de la température de Debye Θ_D avec la température et pour les différentes pressions. Quand la température baisse, la température de Debye baisse un peu. En même temps, il y a une déférence très claire dans la variation de la température de Debye par rapport à la variation de la pression. À $T=300$ K et $P=0$ GPa, notre température de Debye calculée est égale à 722,33 K.

La figure (IV.7-d) montre les valeurs estimées de ce paramètre en fonction de la pression et de la température pour le matériau EuCoO_3 . On peut voir que le coefficient de dilatation thermique augmente rapidement en fonction de la température à $T < 500$ K sous différentes pressions, puis il arrive à saturation à une valeur de température presque constante à $T > 500$ K. A $T=300$ K et sous la pression $P=0$ GPa le coefficient de dilatation thermique α est égal à $0,73 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$.

La figure (IV.8-e et f) illustre les variations de la capacité thermique C_V et C_P en fonction de la température pour différentes pressions pour le matériau EuCoO_3 , respectivement. A la température $T < 800$ K, les variations de C_V et C_P augmentent rapidement, mais elles commencent à se stabiliser à la température $T > 800$ K. D'autre coté, les variations de C_V et C_P sont diminuées par l'augmentation de la pression. A $T=300$ K et $P=0$ GPa, les capacités

calorifique de C_V et C_P sont égales 94,90 et 95,32 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectivement. Au-dessus d'une température donnée de 900 K, C_V présente un profil horizontal, les différences entre les capacités calorifiques à différentes pressions se confondent de plus en plus avec l'augmentation de la température et le modèle de Debye atteint la limite de Dulong-Petit, où il est égal à $120,87 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

La figure (IV.9-g) indique la courbe d'entropie S à différentes pressions et températures pour le matériau EuCoO_3 . D'après cette figure, l'entropie d'un système croît de façon pratiquement linéaire lorsque la température augmente et diminue lorsque la pression augmente. La valeur calculée de l'entropie à $T=300 \text{ K}$ et $P=0 \text{ GPa}$ est égale $73,10 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

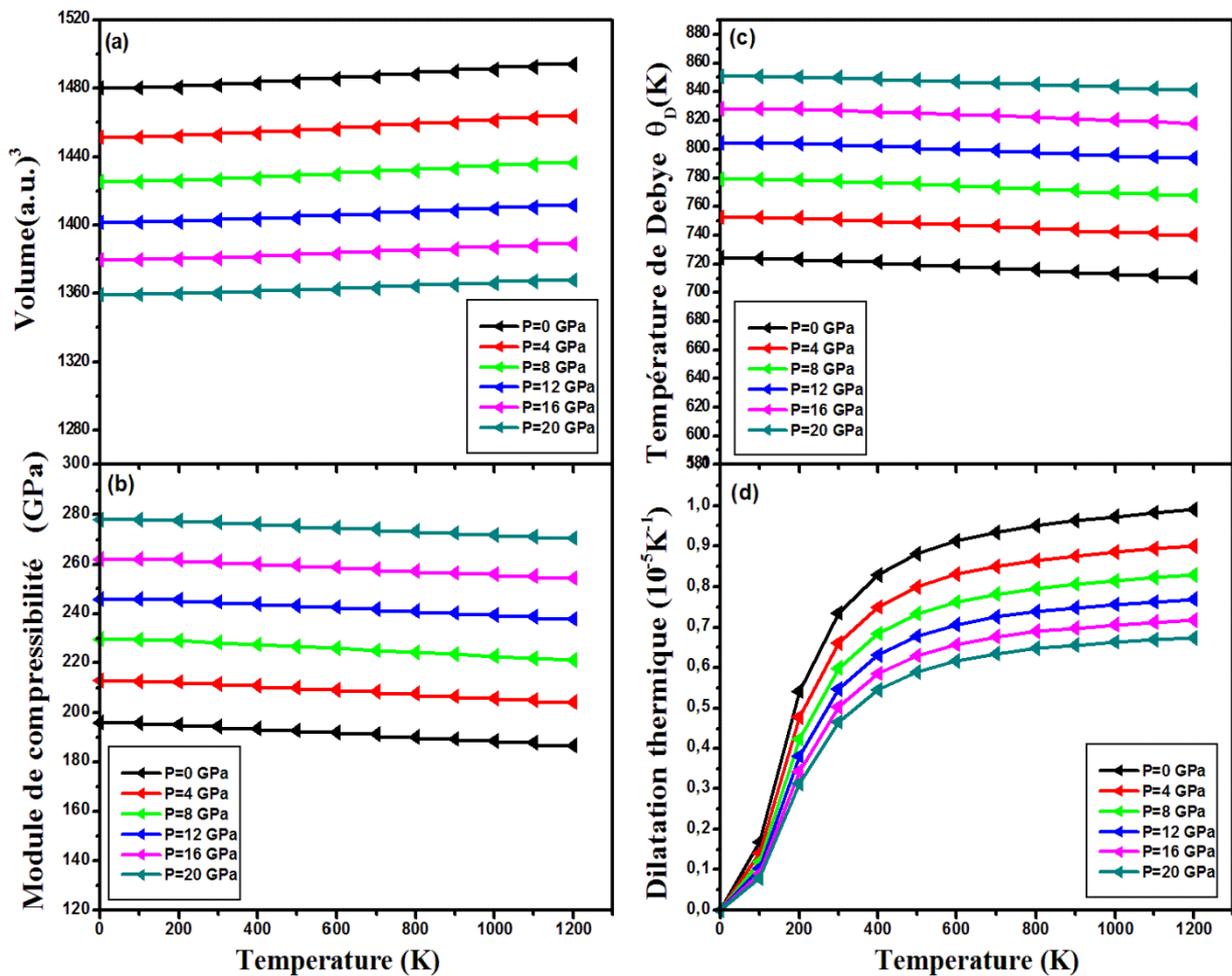


Figure IV.7 : La variation de (a) volume de cellule unitaire (V), (b) module de compression (B), (c) température de Debye (θ_D) et (d) Coefficient de la dilatation thermique, en fonction de la température à différentes pressions pour le composé EuCoO_3 .

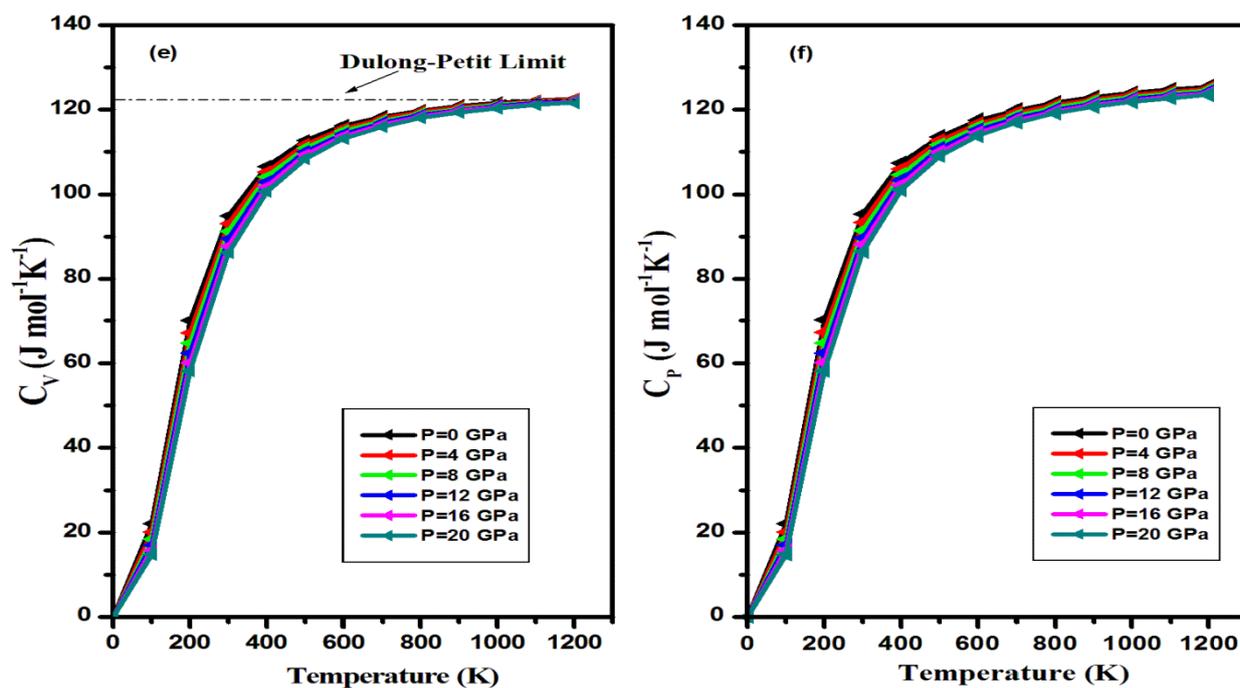


Figure IV.8 : Variation de la capacité calorifique à (e) volume constant et (f) pression constant en fonction de la température pour différentes pressions pour le composé EuCoO_3 .

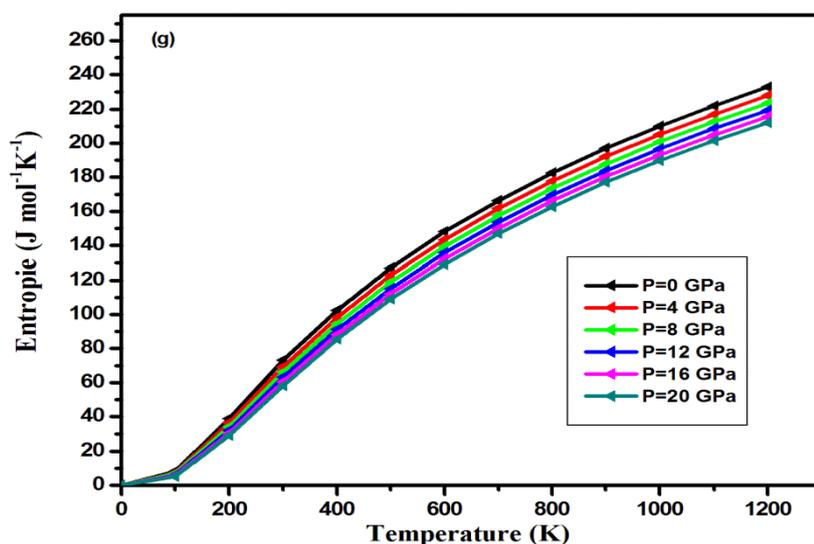


Figure IV.9 : (g) Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour le composé EuCoO_3

IV.1. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons estimé les caractéristiques thermodynamiques des composés pérovskites EuCrO_3 , CeCeO_3 et EuCoO_3 à diverses températures et pressions en utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique. Nous avons découvert qu'en augmentant la température et la pression en tandem sur ces composés, on obtient les valeurs les plus faibles du module de compressibilité, ce qui entraîne une baisse de la rigidité des matériaux. Lorsque la température est suffisamment élevée, la capacité thermique à volume constante (CV) s'approche de la limite de Dulong-Petit. Les trois composés sont hautement organisés, selon les valeurs d'entropie mesurées à température ambiante et à une pression de 0GPa. Hélas, nous ne pouvons pas comparer les résultats pour certains paramètres thermodynamiques en raison d'un manque de données expérimentales.

Références

- [1] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 157, 57 (2004).
- [2] M. A. Blanco et al., *J. Mol. Struct. Theochem.* 368, 245 (1996).
- [3] M. Flórez et al., *Phys. Rev. B* 66, 144112 (2002).
- [4] E. Francisco et al., *J. Phys. Chem.* 1595 (1998).
- [5] E. Francisco, M. A. Blanco and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63, 049107 (2001).
- [6] A. T. Petit et P. L. Dulong, *Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur, dans Annales de chimie et de physique*, vol. 10, p. 395–413(1819).
- [7] M.A. Blanco, A.M. Pendás, E. Francisco, J.M. Recio and R. Franco: *J. Mol. Struct.: Theochem*, 368, 245(1996).
- [8] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco and A.M. Pendas: *Phys. Rev. B*, 66, 144112(2002).
- [9] M.A. Blanco, E. Francisco and V. Luana: *Comput. Phys. Commun.*, 158, 57(2004).
- [10] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco and A. MartínPendás: *J. Phys. Chem.*, 102, 1595(1998).
- [11] E. Francisco, M. A. Blanco and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63, 094107 (2001).
- [12] Francisco, E., et al. "Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of MgF₂." *The Journal of Physical Chemistry A* 102.9: 1595-1601(1998).
- [13] J. P. Poirier, *The Grüneisen parameters, Introduction to the physics of the earth's interior*, chap. 3.5(2000).
- [14] Marx, Dominik, and Jürg Hutter. *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, (2009).
- [15] Born, Max, and Kun Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon press, (1954).
- [16] Karki, Bijaya B., and Renata M. Wentzcovitch, *Physical Review B* 68.22: 224304(2003).
- [17] Otero-de-la-Roza, Alberto, David Abbasi-Pérez, and Víctor Luaña. "Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation." *Computer Physics Communications* 182.10: 2232-2248(2011).
- [18] Costales, Aurora, et al., *Physical Review B* 61.17: 11359(2000).
- [19] P. Debye, *Ann. Phys.* 39,789(1912).

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse présente une analyse ab-initio des propriétés structurales, électriques, magnétiques, optiques et thermodynamiques des pérovskites EuCrO_3 , CeCrO_3 et EuCoO_3 , sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) mise en œuvre dans le code Wien2k. Trois approximations sont utilisées pour calculer les différentes propriétés étudiées : l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE), l'approximation de Coulomb par répulsion (GGA+U), et l'approximation de Tran et Blaha (TB-mBJ). En outre, les propriétés thermodynamiques des pérovskites étudiées sont déterminées dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique de Debye mise en œuvre par le programme Gibbs.

Tout d'abord, nous nous sommes concentrés sur une étude des propriétés structurales en calculant le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée. Les résultats obtenus pour nos composés étaient en bon accord avec ceux déterminés expérimentalement et théoriquement, où l'état ferromagnétique s'est révélé plus stable que les états non magnétique et antiferromagnétique pour les pérovskites EuCrO_3 , CeCrO_3 et EuCoO_3 .

A partir de la structure de bande électronique et de la densité d'état, l'approximation TB-mBJ a amélioré la valeur de la bande interdite par rapport aux approximations GGA et GGA+U. Ces résultats indiquent que les pérovskites EuCrO_3 , CeCrO_3 et EuCoO_3 ont un caractère semi-conducteur.

La valeur du moment magnétique total montre la forte nature de l'état Eu-4f des composés EuCrO_3 et EuCoO_3 et de l'état Cr-3d du composé CeCrO_3 .

Les propriétés optiques calculées montrent que ces composés présentent une absorption significative dans une large gamme d'énergies photoniques, notamment les rayons ultraviolets. Par conséquent, ils peuvent être utilisés dans des dispositifs optoélectroniques basés sur ces rayons.

Les résultats thermodynamiques obtenus ont montré que les courbes du volume, du module de compression et de la température de Debye évoluent linéairement faiblement pour les trois composés, où le volume augmente et le module de compression et la température de Debye diminuent avec l'augmentation de la température, le contraire se produit avec l'augmentation de la pression. Par conséquent, ces composés étudiés sont caractérisés par un taux de compressibilité élevé et une grande dureté.

Conclusion générale

Par ailleurs, la dilatation thermique augmente à basse température, après quoi elle commence à être saturée à la température la plus élevée. Aussi, les résultats obtenus ont permis de constater que la capacité thermique à volume constant et la capacité pression à température constante se comportent de la même manière sous l'effet de la température, C_P et C_V augmentent la dilatation thermique augmente à basse température, après quoi elle commence à être saturée à la température la plus élevée. A haute température, C_V se rapproche progressivement de la limite de Dulong-Petit. Les trois composés peuvent être utilisés comme matériaux de stockage de la chaleur en raison des valeurs élevées de leur capacité thermique volumique constante (C_V).

Les valeurs d'entropie S obtenues à température ambiante et à la pression de 0GPa montrent que les trois composés sont bien organisés.

Par conséquent, nos matériaux avec la structure orthorhombique sont de bons candidats pour les dispositifs optoélectroniques et les applications de stockage de l'énergie.