

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par : **HASNI Wassila**

Spécialité : Physique

Option : Sciences et Génie des Matériaux

Intitulée

**Le multiferroïsme dans les pérovskites à base
des terres rares : Étude de premier principe**

Soutenue le : 03/07/2016

Devant le jury composé de :

Président :

ZAOUI Ali

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Examineurs :

BOUKORTT Abdelkader

Prof. (Université de Mostaganem)

BAGHDAD Rachid

Prof. (Université de Tiaret)

MERABET Boualem

MCA. (Université de Mascara)

AIT ABDERRAHMANE Samia

MCA. (Université de Sidi Bel Abbès)

Directeur de thèse :

KACIMI Salima

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Je dédie cette thèse à ma chère fille « Alaa »

Remerciements

Cette thèse de Doctorat est le résultat du travail effectué dans le Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM) de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbes.

Avant de remercier les personnes individuellement, je souhaite tout simplement remercier sincèrement monsieur le Professeur Ali ZAOUI, directeur du laboratoire (LPCM) de m'avoir confié un sujet de recherche aussi passionnant. Sa disponibilité et ses idées lumineuses m'ont permis d'apprendre énormément à ses côtés. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de mes études de Magister et de Doctorat. Je lui serais reconnaissante pour la grande passion de recherche qu'il m'a communiquée. Par la suite, son attention et ses conseils m'ont toujours été précieux.

J'exprime mes profonds remerciements à ma directrice de thèse, Professeur Salima KACIMI, pour m'avoir introduit dans le domaine de la Physique des Matériaux et, par ses précieux conseils d'avoir suivi et soutenu avec tant d'énergie tout au long de ces années et jusqu'à la dernière minute. Elle m'a permis de travailler dans les meilleures conditions.

Je remercie profondément Monsieur Ali ZAOUI Professeur à l'Université de Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbes, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur BOUKORTT Abdelkader, Professeur à l'Université de Mostaganem, à Monsieur BAGHDAD Rachid, Professeur à l'Université de Tiaret, à Monsieur MERABET Boualem, Maître de conférences à l'Université de Mascara, et à Madame AIT ABDERRAHMANE Samia, Maître de conférences à l'Université de Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbes, d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Said ABBAOUI pour son aide inestimable.

L'occasion m'est enfin offerte pour exprimer mes plus sincères remerciements à toute ma famille, surtout ; mes chers parents et mes sœurs, pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, pour leur soutien sans conditions et dans tous les instants et les moments les plus difficiles: le fruit est entre vos mains.

A tous, encore un grand merci, pour tous les échanges qu'on a pu avoir et qui m'ont construit. Cette thèse laisse, comme je l'ai dit, de nombreux bons souvenirs derrière moi et n'aurait pas été pareille sans toutes ces personnes.

Table des matières

Introduction générale.....	01
Bibliographie	05
Méthode et concepts	11
I. Théorie de la fonctionnelle de la densité	11
I.1.Introduction.....	11
I.2.L'équation de Schrödinger.....	12
I.3.Approximations fondamentales	13
I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer	13
I.3.2.Approximation de Hartree	14
I.3.3.Approximation de Hartree-Fock	15
I.3.4.Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode X_α)	16
I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	17
I.4.1.Approche de Thomas et Fermi.....	17
I.4.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	17
I.4.2.1. Théorème 1	18
I.4.2.1. Théorème 2	19
I.4.3. Equations de Kohn et Sham.....	20
I.4.4. Approximation de la densité locale L(S)DA	21
I.4.5. Approximation LSDA+ U	23
I.4.5. Approximation du gradient généralisé (GGA)	23
I.5. Résolution des équations de Kohn-Sham	25
I.6.Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées	27
I.6.1. Introduction.....	27
I.6.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées	28
I.6.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	28
I.6.2.2. Principe de la méthode LAPW	30
I.6.2.3. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	32
I.6.2.3. Développement en orbitales locales.....	32
I.6.3. La méthode LAPW+LO.....	33

I.6.4. La méthode APW+lo	33
I.6.5. Le concept de la méthode FP-LAPW	34
I.6.6. Le code Wien2k	35
I.6.6.a. L'initialisation	35
I.6.6.b. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant).....	36
I.6.6.c. Détermination des propriétés	36
Bibliographie	38
Les Pérovskites	41
II.1.Introduction	41
II.2.Généralités sur la structure pérovskite	41
II.3.Cristallographie de la structure des pérovskites	43
II.3.1.Emplacement compact	43
II.4.Les propriétés physiques	46
II.4.1.Ferroélectricité.....	47
II.4.2.Piézoélectricité.....	49
II.4.3.Ferromagnétisme	49
II.5. Les propriétés électroniques	50
II.5.1.Le modèle ionique	50
II.6. La structure cristalline des pérovskites $RGaO_3$	56
II.6.1 Gallate de lanthane $LaGaO_3$	57
II.6.2.Le système $LaGaO_3$ - $RGaO_3$ ($R=Ce-Gd$)	58
Bibliographie	61
Résultats & discussions	65
III.1.Détail de calcul.....	65
III.2.La stabilité magnétique	69
III.3.L'effet du potentiel d'Hubbard.....	70
III.4.La détermination structurale.....	73
III.5.Les propriétés électroniques et magnétiques.....	80
III.5.1.Structures de bande et densité d'états totale et partielle.....	80
III.5.2.Densité de charge électronique.....	88
III.6.Le multiferroïsme dans les pérovskites $RGaO_3$ ($R=Ce \rightarrow Pm$)	90
Bibliographie	93
Conclusion.....	96

Liste des Tableaux

Chapitre II

N° Tableau	Titre	Page
Tableau II.1	Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance ^[5] .	42
Tableau II.2	Les propriétés de quelques matériaux pérovskites.	47
Tableau II.3	Les cations trouvés dans les oxydes de type pérovskite. HS et LS se réfèrent à réfèrent à spin haut et spin bas, respectivement.	51

Chapitre III

Tableau III.1	Les différents paramètres structuraux utilisés des composés RGaO_3 (R = La, Ce).	66
Tableau III.1	Les différents paramètres structuraux utilisés des composés RGaO_3 (R = Pr, Nd).	67
Tableau III.1	Les différents paramètres structuraux utilisés du composé PmGaO_3 .	68
Tableau III.2	Les volumes, les paramètres du réseau a , b et c , les modules de compressibilité B, leurs premières dérivées du composé LaGaO_3 ferromagnétique dans la structure orthorhombique, calculés par la LSDA et la LSDA+ U comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	75
Tableau III.2	Les volumes, les paramètres du réseau a , b et c , les modules de compressibilité B, leurs premières dérivées du composé CeGaO_3 ferromagnétique dans la structure orthorhombique, calculés par la LSDA et la LSDA+ U comparés avec d'autres résultats expérimentaux.	76
Tableau III.2	Les volumes, les paramètres du réseau a , b et c , les modules de compressibilité B, leurs premières dérivées du composé PrGaO_3 ferromagnétique dans la structure orthorhombique, calculés par la LSDA et la LSDA+ U comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	77

Tableau III.2	Les volumes, les paramètres du réseau a , b et c , les modules de compressibilité B , leurs premières dérivées du composé NdGaO_3 ferromagnétique dans la structure orthorhombique, calculés par la LSDA et la LSDA+ U comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	78
Tableau III.2	Les volumes, les paramètres du réseau a , b et c , les modules de compressibilité B , leurs premières dérivées du composé PmGaO_3 ferromagnétique dans la structure orthorhombique, calculés par la LSDA et la LSDA+ U comparés avec d'autres résultats expérimentaux.	79
Tableau III.3	Les moments magnétiques totaux μ_B et les gaps d'énergie E_g des Pérovskites RGaO_3 ($\text{R} = \text{La} \rightarrow \text{Pm}$) en utilisant différentes approximations.	84

Table des Figures

Chapitre I

N° Tableau	Titre	Page
Figure I.1	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	25
Figure I.2	Potentiel « Muffin-Tin » (MT).	27
Figure I.3	(a)- Potentiel muffin-tin (b)- Potentiel complet.	34
Figure I.4	L'organigramme de la méthode <i>FP-LAPW</i> (code Wien2k).	36

Chapitre II

Figure II.1	Modèles de structure d'une pérovskite idéale (gauche) et du composé $A/A'BO_3$ (P4/mmm).	42
Figure II.2	Diagramme de Howard et Stokes.	43
Figure II.3	Représentation des différents types de couches $[AO_3]$.	44
Figure II.4	(a) maille pérovskite cubique ABO_3 avec origine sur l'atome A. (b) Représentation de la structure pérovskite comme enchainement d'octaèdres BO_6 l'atome B, se trouve à l'origine de la maille cubique représentée en pointilles.	46
Figure II.5	Propriétés des différents groupes ponctuels de symétrie.	48
Figure II.6	Effet des potentiels électrostatiques sur les états d'ions: (a) des ions libres, (b) potentiels de Madelung, et (c) dédoublements électrostatiques.	54
Figure II.7	La fraction molaire en fonction des paramètres de maille des composées $La_{1-x}R_xGaO_3$ (R = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) solutions solides ^[76] .	59

Chapitre III

Figure III.1	Structure cristalline orthorhombique Pnma des pérovskites $RGaO_3$	68
--------------	--	----

(R = La \rightarrow Pm).

- Figure III.2** Les représentations schématiques de l'arrangement de spin de l'élément terre rare dans les états : (a) FM, (b) AFM-I, (c) AFM-II et (d) AFM-III des composé RGaO_3 (R = Ce \rightarrow Pm). **69**
- Figure III.3** La stabilité magnétique du RGaO_3 (R = La, Ce, Pr). **71**
- Figure III.3** La stabilité magnétique du RGaO_3 (R = Nd, Pm). **72**
- Figure III.4** Paramètres de réseau (a, b, c) et les modules de compressibilité des pérovskites RGaO_3 (R = La \rightarrow Pm) obtenus par la LSDA et LSDA+U. **73**
- Figure III.5** Les structures de bandes électroniques des composés RGaO_3 (R = La, Ce) calculées avec la LSDA et la LSDA+U en tenant compte du couplage spin-orbite. **81**
- Figure III.5** Les structures de bandes électroniques des composés RGaO_3 (R = Pr, Nd) calculées avec la LSDA et la LSDA+U en tenant compte du couplage spin-orbite. **82**
- Figure III.5** La structure de bande électronique du composé PmGaO_3 calculées avec la LSDA et la LSDA+U en tenant compte du couplage spin-orbite. **83**
- Figure III.6** Les densités d'état totales des pérovskites RGaO_3 (R = La \rightarrow Pm) avec les deux approches LDSA et LSDA+U et en tenant compte du couplage spin-orbite. **85**
- Figure III.7** Les densités d'états partielles des pérovskites RGaO_3 (R = La \rightarrow Pm) avec les deux approches LDSA et LSDA+U et en tenant compte du couplage spin-orbite. **86**
- Figure III.8** La variation du moment magnétique total en fonction de l'élément terre rare des pérovskites RGaO_3 (R = La \rightarrow Pm) avec les deux approches LDSA et LSDA+U et en tenant compte du couplage spin-orbite. **87**
- Figure III.9** (a) Contour de la densité de charge de valence et (b) la densité de spin du composé RGaO_3 (R = Ce) ferromagnétique dans le plan (100) en utilisant LSDA+U+SO. **89**

Introduction générale

Introduction générale

La recherche de nouvelles propriétés des matériaux et l'amélioration de leur domaine d'applications constitue un grand défi pour la communauté scientifique. Le progrès des techniques expérimentales a permis de synthétiser de nouveaux systèmes dans des structures cristallines hypothétiques. D'autre part, le développement de la mécanique quantique et, surtout, celui des méthodes de calculs théoriques, a permis aux physiciens d'étudier, avec une grande précision, les différentes propriétés des matériaux. Les simulations apportent toutefois une contribution marquante sur l'étude de la structure électronique de la matière. De ce fait, les calculs numériques devancent souvent les expériences, beaucoup plus coûteuses.

Ce qui stimule les théoriciens à prédire des propriétés physiques et expliquer de nouveaux phénomènes en utilisant des méthodes de simulation numériques puissantes telles que celles du premier principe ^[1, 2] basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Les avancées théoriques et la réduction du coût de calcul ont provoqué une généralisation considérable de la modélisation *ab-initio* qui est devenue un outil indispensable ; plusieurs codes ont été commercialisés, dont l'utilisation croît d'une manière remarquable.

Les études théoriques à base de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT, connaissent un développement considérable dans le but de reproduire et comprendre la formation des structures compliquées de la matière permettant d'explorer les différentes propriétés. Ces méthodes ont démontré leurs forces pour la détermination de l'état fondamental d'une vaste gamme de systèmes. Cependant, l'application de la DFT est restée hors de la portée des systèmes des électrons fortement corrélés. Aujourd'hui, de récents développements des fonctionnelles permettent d'envisager l'étude de ces systèmes corrélés avec la DFT. L'approche DFT+ U , où certains aspects du modèle d'Hubbard sont incorporés à cette méthode, aide à une meilleure description des différents systèmes. Ces méthodes ont été

largement appliquées à l'étude des oxydes pérovskites considérés au cours de cette étude, et ont contribué à améliorer notre compréhension de l'origine microscopique de leurs propriétés.

Les composés ABO_3 de structure pérovskite possèdent des propriétés très exploitées dans la technologie moderne. Ces pérovskites sont actuellement des matériaux très attractifs dans des nombreux domaines, grâce à leurs propriétés électriques, comme la piézoélectricité, la pyroélectricité, la ferroélectricité, ainsi qu'à leur stabilité thermique et chimique, en plus, la facilité de leur mise en œuvre et la mise au point de méthodes de synthèse et de dépôt de plus en plus performantes. Toutes ces caractéristiques font que les pérovskites sont utilisées dans de nombreuses applications [3-22], les condensateurs, les sonars piézoélectriques, les transducteurs à ultrasons, les filtres pour la radio et la communication, les systèmes de surveillance pyroélectriques, les transducteurs pour les diagnostics médicaux, les hauts parleurs stéréo, les briquets, les détecteurs à coefficient de température positive (PTC), les moteurs à ultrasons...etc.

L'intérêt porté à ce type de pérovskites ABO_3 est dû aussi à la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans cette structure et de leur état de valence [23-26]. Les modifications de ces éléments causent un changement des propriétés intrinsèques du matériau entraînant ainsi l'apparition de nouvelles propriétés physiques telles que : la ferroélectricité ($BaTiO_3$), l'anti-ferroélectricité ($PbZrO_3$), le magnétisme ($LaMnO_3$, $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$), le ferromagnétisme ($YTiO_3$), l'antiferromagnétisme ($LaTiO_3$), la supraconductivité ($SrTiO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$), etc. [27,28]. De plus, leur champ d'application est plus élargi par la possibilité de les associer par épitaxie. Ces pérovskites sont présentes aussi dans les jonctions tunnel magnétiques ou les jonctions Josephson.

La structure électronique des pérovskites a été étudiée expérimentalement et théoriquement depuis 1823 [29], tels que les calculs de bandes d'énergie [30], la diffraction des neutrons et des données de diffusion inélastique [31], les spectres de photoémission [32], les spectres optiques [33] etc.... Les pérovskites orthorhombiques, à base des métaux de transition et des éléments de terres rares $RMnO_3$ ont été largement étudiées. On citera par exemple *Pimenov et al* [34] qui ont synthétisé le $GdMnO_3$. Ensuite, d'autres composés RMn_2O_5 [35] et $RMnO_3$ [36-38] ont été identifiés.

Les composés $RMnO_3$ hexagonaux ont été étudiés pour la première fois par *Bertaut et al* [39,40]; ces premières études ont permis de définir précisément la structure cristallographique de cette série de composés. Leurs résultats ont été confirmés par d'autres groupes de

chercheurs [41-43]. Les propriétés magnétiques de cette famille des composés ont été aussi étudiées [44,45]. En 2011, *Parida et al* [46] ont déterminé les propriétés magnétiques des composés $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ et Lu) par des méthodes thermodynamiques. D'autre part, la famille ortho-cobaltites de terres rares $R\text{CoO}_3$, de structure pérovskite ($R = \text{Tb, Dy, Ho}$) a été étudiée à très basse température [47]. *Alonso et al* ont déterminé les propriétés structurales et magnétiques des pérovskites $R\text{NiO}_3$ ($R = \text{Sm, Eu, Gd, Dy, Ho}$ et Y) dans la structure orthorhombique [48] en utilisant la diffraction des rayons X. En 2002, *Piamonteze et al* ont présenté les propriétés électroniques et magnétiques des composés pérovskites d'oxydes de nickel de terres rares $R\text{NiO}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$) [49].

Dans ce travail nous avons choisi d'étudier la stabilité magnétique ainsi que la structure électronique d'une série d'ortho-gallates de terres rares $R\text{GaO}_3$ ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd}$ et Pm), qui ont été le sujet de plusieurs travaux expérimentaux et théoriques pour une longue durée grâce à leur intérêt technologique. Ces matériaux ont été analysés par plusieurs groupes de recherches [50-87]. Théoriquement, beaucoup de calculs sur la structure électronique ont été réalisés en utilisant différentes méthodes [88-93]. En 2012, nous avons publié, pour la première fois une étude théorique sur la structure cristalline et les propriétés physiques des composés ternaires CeMO_3 ($M = \text{Ga, In}$) en utilisant une méthode du premier principe FP-LAPW [94].

Dans notre étude nous nous intéressons particulièrement à une classe de matériaux appelée multiferroïques, qui attirent actuellement un intérêt considérable [95-98]. Un grand nombre de recherches se concentrent sur l'étude de matériaux multifonctionnels, dans lesquels plusieurs propriétés peuvent être potentiellement exploitées. Les multiferroïques sont des matériaux multifonctionnels par excellence dont le couplage dépend de la mise en forme, de la structure cristallographique et de l'arrangement des spins magnétiques. Les matériaux multiferroïques définissent la présence d'au moins deux propriétés du magnétisme, ferroélectricité et/ou ferroélasticité. La coexistence de ces propriétés est rare au sein d'un même composé, c'est pourtant le cas de certains oxydes de structure pérovskite contenant des ions magnétiques. Il a été démontré sur plusieurs systèmes que les deux paramètres d'ordre sont couplés et donc l'application d'un champ électrique peut affecter l'état magnétique du système, il est donc très intéressant de comprendre ce phénomène. A cause de la richesse de ces matériaux et de leur application potentielle, de nombreuses études ont été réalisées afin d'examiner la coexistence de ces propriétés physiques. En effet, la bi-fonctionnalité de ces matériaux permet d'envisager d'élargir leurs domaines d'applications. Un des objectifs de ce

travail a été de clarifier et d'étudier la possibilité du couplage entre l'ordre magnétique et l'ordre électrique dans ces composés.

Notre objectif principal est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés électroniques et magnétique des composés pérovskites $RGaO_3$, ($R = La, Ce, Pr, Nd$ et Pm). Dans ce travail, nous avons essayé de comprendre et d'expliquer l'effet du cation R sur les différentes propriétés physiques de ces matériaux en effectuant un calcul du premier principe.

Cette thèse de doctorat est présentée en trois chapitres, le premier est dédié à la méthode de calcul utilisée dans ce travail. Dans ce chapitre, on trouve l'explication des fondements théoriques de cette méthode et les aspects computationnels importants pour son application. Le second chapitre présente une description des pérovskites de type ABO_3 . Le troisième sera consacré pour les résultats de nos calculs, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux. Enfin, nous concluons ce manuscrit en rappelant les principaux résultats que nous avons obtenus lors de ce travail.

Bibliographies

- [1] M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Clarendon Press edition, Oxford (1977).
- [2] R. M. Martin, Electronic structure, Basic theory and practical methods, Cambridge University Press (1993).
- [3] K. Hayashi, T. Yamamoto, T. Sakuma, *Key Engineering Materials Vo*, **157-158** (1999) pp 199-206.
- [4] X.X. Xi, H.C. Li, W. Si, A.A. Sirenko, L.A. Akimov, J.R. Fox, *Journal of Electroceramics*, **4:2/3** (2000) 393-405.
- [5] M. Viviani, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Leoni, P. Nanni, *Journal of the European Ceramic Society*, **21** (2001) 1981-1984.
- [6] H. Shen, Y. Song, H. Gu, P. Wang, Y. Xi, *Materials Letters*, **56** (2002) 802-805.
- [7] W. Zhu, Z. Wang, K. Yao, X. Yao, *Key Engineering Materials*, **228-229** (2002) 31-36.
- [8] M. Manso, M. Langlet, J.M. Martinez-Duart, *Materials Science and Engineering.C* **23** (2003) 447-450.
- [9] L. Benziada-Taïbi, A. Mezroua, R. Von Der Muhll, *CeramicsSilikàty*, **48** (4) (2004) 180-184.
- [10] E. Brzozowski, M.S. Castro, *Journal of the European Ceramic Society*, **24** (2004) 2499-2507.
- [11] L. Li, J. Zhao, Z. Gui, *Ceramics International*, **30** (2004) 1073-1078.
- [12] K. Park, D.J. Seo, *Materials Chemistry and Physics*, **85** (2004) 47-51.
- [13] D.H. Yoon, B.I. Lee, *Journal of the European Ceramic Society*, **24** (2004) 739-752.
- [14] D.H. Yoon, B.I. Lee, *Journal of the European Ceramic Society*, **24** (2004) 753-761.
- [15] Y. Yuan, S. Zhang, W. You, *Materials Letters*, **58** (2004) 1959-1963.
- [16] D. Zhou, Y. Chen, D. Zhang, H. Liu, Y. Hu, S. Gong, *Sensors and Actuators, A* **116** (2004) 450-454.
- [17] L. Benziada-Taïbi, *Materials Science Forum Vols*, **492-493** (2005) pp 109-114.
- [18] T. Hu, A. Uusimäki, H. Jantunen, S. Leppävuori, K. Soponmanee, S. Sirisoonthorn, *Ceramics International*, **31** (2005) 85-93.

- [19] B.D. Lee, H.R. Lee, K.H. Yoon, Y.S. Cho, *Ceramics International*, **31** (2005) 143-146.
- [20] W.W. Cho, H. Ohsato, G. Zouganelis, *Journal of the European Ceramic Society*, **26** (2006) 1865-1868.
- [21] S. Kumagai, K. Wakino, A. Ando, T. Kitazawa, *Journal of the European Ceramic Society*, **26** (2006) 1817-1820.
- [22] S. Wang, S. Zhang, X. Zhou, B. Li, Z. Chen, *Materials Letters*, **60** (2006) 909-911
- [23] S. Ponce, M. A. Peña, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis. B: Environmental*, **24** (2000) 193–205.
- [24] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni, *Applied Catalysis. B: Environmental*, **28** (2000) 55–64.
- [25] M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Chemical Reviews. Vol*, **101** (2001) 7.
- [26] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Journal of Catalysis*, **229** (2005) 459–469.
- [27] D.M. Smyth. Defects and Order in Perovskite-Related Oxides. *Annual Review. Materials Science*, **15** (1985) 329-57.
- [28] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. Electronic conduction un oxides. Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [29] F.Wohle, *Annalen der Physik*, **88** (1823) 253-256.
- [30] L. F. Mattheiss. *Physica Review*, **B6** (1972) 4718-4740.
- [31] E. O. Wqlan , W. C. Kqehler, *Physical Review Letters*.vol, **100** (1955) 2-5.
- [32] F.L. Battye, H. Höchst, A. Goldmann, *Solid State Communications*. vol, **19** (1976) 269-271.
- [33] P. A. Lightsey, *Physica Review B*.vol, **8** (1973) 3586-3589.
- [34] A. Pimenov, A.A. Mukhin, V.Y. Ivanov, V.D. Travkin, A.M. Balbashov, A. Loidl, *nature physics*, **2** (2006) 97.
- [35] A. B. Sushkov, R.V. Aguilar, S.W Cheong,H.D.Drew, *American Physical Society*, **98** (2007) 2.
- [36] D. Senff, P. Link, k.Hradil, A. Hiess, L.P. Regnault, Y. Sidis, N. Aliouane, D.N. Argyriou, M. *Physical Review Letters*, **98** (2007) 137206.
- [37] R.V. Aguilar, A.B.Sushkov, G.L.Zhang, Y.J. Choi, S.W. Cheong,H.D. Drew, *Physical Review B*. **76** (2007) 060404.
- [38] A. Pimenov, A. M. Shuvaev, A. A. MukhinA. Loidl, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20** (2008) 434209.

- [39] E.F. Bertaut, M. Mercier, *Physicas Letters*, **5** (1963) 27-29.
- [40] E.F. Bertaut, M. Mercier, R. Pauthenet, *Journal de Physique Archives*, **25** (1964) 55 -557.
- [41] A. Mumnoz, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, J.L. Martinez, M.T. Fernandez-Diaz. *Chem. Mater*, **13** (2001) 1497-1505.
- [42] B.B. Van Aken, A. Meetsma, T.T.M. Palstra. *Acta Crystallographica*, **57** (2001) 87-89.
- [43] X. Fabreges, I. Mirebeau, P. Bonville, S. Petit, G. Lebras-Jasmin, A. Forget, G. Andre, S. B. Pailhes. *Physical Review*, B **78** (2008) 21.
- [44] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, M. Fiebig, *letters to nature*, **430** (2004) 541-544.
- [45] S.W. Cheong, M. Mostovoy, *Nature Materials*, **6** (2007) 13.
- [46] K.M. Parida, K.H. Reddy, S. Martha, D.P. Das, N. Biswal, *Journal of Hydrogen Energy*, **35** (2010) 12161-12168.
- [47] A. Kappatsch, S. Quezel-Ambrunaz, J. Sivardiere, *Journal de Physique Archives*, **31** (1970) 369–376.
- [48] J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, M.A.G. Aranda, M. T. Fernandez-Diaz, *American Chemical Society*, **121** (1999) 4754-4762.
- [49] C. Piamonteze, H.C.N Tolentino, A.Y. Ramos, N.E. Massa, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, *Physica B: Condensed Matter*, **320** (2002) 71-74.
- [50] I. Utke, C. Klemenz, H. J. Scheel, M. Sasaura, S. Miyazawa, *Journal of Crystal Growth*, **174** (1997) 806-812.
- [51] L. Vasylechko, A. Matkovski, A. Suchocki, D. Savytskii, I. Syvorotka, *Journal of Alloys and Compounds*, **286** (1999) 213–218.
- [52] D. Savytskii, L. Vasylechko, A. Senyshyn, A. Matkovski, *Physical Review*, B **68** (2003) 024101.
- [53] M. Berkowski, J. Fink-Finowicki, P. Byszewski, R. Diduszko, E. Kowalska, R. Aleksiyko, W. Piekarczyk, L. O. Vasylechko, D. I. Savytskij, L. Perchuc, J. Kapusniak. *Journal of Crystal Growth*, **222** (2001) 194–201.
- [54] M. Berkowski, J. Fink-Finowicki, W. Piekarczyk, L. Perchuc, P. Byszewski, L. O. Vasylechko, D. I. Savytskii, K. Mazur, J. Sass, E. Kowalska, J. Kapusniak. *Journal of Crystal Growth*, **209** (2000) 75-80.
- [55] L. Vasylechko, R. Niewa, H. Borrmann, M. Knapp, D. Savytskii, A. Matkovskii, U. Bismayer, M. Berkowski. *Solid State Ionics*, **143** (2001) 219-227.

- [56] C. Milanese, V. Buscaglia, F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 1232-1239.
- [57] L. Vasylechko, Y. Pivak, A. Senyshyn, D. Savytskii, M. Berkowski, H. Borrmann, C. Knapp MandPaulmann, *Journal of Solid State Chemistry*, **178** (2005) 270–278.
- [58] A. Senyshyn, D.M. Trots, J. M. Engel, L. Vasylechko, H. Ehrenberg, T. Hansen, M. Berkowski, H. Fuess, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21** (2009) 145405.
- [59] A. Senyshyn, J. M. Engel, I. D. H. Oswald, L. Vasylechko, M. Berkowski, *Z. Kristallogr. Suppl.*, **30** (2009) 341-346.
- [60] A. Parveen, N. K. Gaur, *Solid State Sciences*, **14** (2012) 814-819.
- [61] I. K. Bdikin, I. M. Shmytko, A. M. Balbashov, A. V. Kazanskv, *Journal of Applied Crystallography*, **26** (1993) 71-76.
- [62] W. Ryba-Romanowski, S. Goła, G. Dominiak-Dzik, I. Sokolska, M. Berkowski, *Journal of Alloys and Compounds*, **284** (1999) 22-26.
- [63] M. Glowacki, T. Runka, V. Domukhovski, R. Diduszko, M. Mirkowska, M. Berkowski, B. Dabrowski, *Journal of Alloys and Compounds*, **509** (2011) 1756-1759.
- [64] S. M. Kaczmarek, R. Aleksiyo, M. Berkowski, J. Fink-Finowicki, M. Czuba, W. Olesinska, *Cryst. Res. Technol.*, **36** (2001) 865-873.
- [65] K. Huang, M. Feng, J. B. Goodenough, *Journal of The Electrochemical Society*, **144** (1997) 3620-3624.
- [66] T. Ishihara, T. Yamada, H. Arikawa, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 631-636.
- [67] T. Ishihara, H. Eto, J. W. Yan, *Journal of Hydrogen Energy*, **36** (2011) 1862-1867.
- [68] M. Tanaka, T. Shishido, H. Horiuchi, N. Toyota, D. Shindo, and T. Fukuda, *Journal of Alloys and Compounds*, **192** (1993) 87-89.
- [69] T. Shishido, Y. Zheng, A. Saito, H. Horiuchi, K. Kudou, S. Okada, T. Fuduka, *Journal of Alloys and Compounds*, **260** (1997) 88-92.
- [70] M. Stan, T. J. Armstrong, D. P. Butt, T. C. Sr. Wallace, Y. S. Park, C. L. Haertling, T. Hartmann, and R. J. Jr. Hanrahan, *Journal of the American Ceramic Society*, **85** (2002) 2811-16.
- [71] L. O. Vasylechko, R. Niewa, A. T. Senyshyn, Ye. Pivak, D. Savytskii, M. Knapp, and C. Bähz, *HasyLab. Ann. Rep.*, **1** (2002) 223.
- [72] L. O. Vasylechko, A. T. Senyshyn, Visnyk. Lviv. Polytech, *Natl. Univ. Electronics*, **513** (2004) 3.

- [73] A. Podlesnyak, S. Rosenkranz, F. Fauth, W. Marti, H. J. Scheel, A. Furrer, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **6** (1994) 4099-4106.
- [74] T. Ishihara, H. Furutani, H. Arikawa, M. Honda, T. Akbay, Y. Takita, *Journal of The Electrochemical Society*, **146** (1999) 1643-1649.
- [75] Z. Liu, Z. Zheng, X. Huang, Z. Lü, T. He, D. Dong, Y. Sui, J. Miao, W. Su, *Journal of Alloys and Compounds*, **363** (2004) 60-62.
- [76] L. Vasylechko, Ye. Pivak, A. Senyshyn, D. Savytskii, M. Berkowski, H. Borrmann, M. Knapp, C. Paulmann, *Journal of Solid State Chemistry*, **178** (2005) 270-278.
- [77] A. Senyshyn, W. Schnelle, L. Vasylechko, H. Ehrenberg, M. Berkowski, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19** (2007) 156214.
- [78] A. Parveen, A. Srivastava, N. K. Gaur, *American Institute of Physics*, **1393** (2011) 291-292.
- [79] M. Sasaura, S. Miyazawa, M. Mukaida, *Journal of Applied Physics*, **68** (1990) 3643-3644.
- [80] M. Sasaura, S. Miyazawa, *Journal of Crystal Growth*, **131** (1993) 413-418.
- [81] A. Podlesnyak, S. Rosenkranz, F. Fauth, W. Marti, A. Furrer, A. Mirmelstein, H. J. Scheel, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **5** (1993) 8973-8982.
- [82] N. D. Mathur, M. H. Jo, J. E. Evetts, M. G. Blamire, *Journal of Applied Physics*, **89** (2001) 3388-3392.
- [83] M. Mathews, E. P. Houwman, H. Boschker, G. Rijnders, D. H. A. Blank, *Journal of Applied Physics*, **107** (2010) 013904.
- [84] L. Vasylechko, L. Akselrud, W. Morgenroth, U. Bismayer, A. Matkovskii, D. Savytskii, *Journal of Alloys and Compounds*, **297** (2000) 46-52.
- [85] W. Schnelle, R. Fischer, E. Gmelin, *Journal of Applied Physics D: Applied Physics*, **34**, (2001) 846-851.
- [86] A. H. Reshak, M. Piasecki, S. Auluck, I. V. Kityk, R. Khenata, B. Andriyevsky, C. Cobet, N. Esser, A. Majchrowski, M. Świrkowicz, R. Diduszko, W. Szyrski *Journal of Physics Chemical B*, **113** (2009) 15237-15242.
- [87] M. Piasecki, B. Andriyevsky, C. Cobet, N. Esser, I. V. Kityk, M. Świrkowicz, A. Majchrowski, *Optics Communications*, **283** (2010) 3998-4003.
- [88] A. Senyshyn, A. R. Oganov, L. Vasylechko, H. Ehrenberg, U. Bismayer, M. Berkowski, A. Matkovskii, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16** (2004) 253-265.
- [89] A. Senyshyn, H. Ehrenberg, L. Vasylechko, J. D. Gale and U. Bismayer, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17** (2005) 6217-6234.

- ^[90]T. Tohei, H. Moriwake, H. Murata, A. Kuwabara, R. Hashimoto, T. Yamamoto, and I. Tanaka, *Physical Review. B*, **79** (2009) 144125.
- ^[91]P. Novak, K. Knizek, M. Marysko, Z. Jirak, and J. Kune, *Physical Review. B* **87** (2013) 205139.
- ^[92]B. Wu, M.Zinkevich, F.Aldinger, W. Zhang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68** (2007) 570-575.
- ^[93]M. S. Khan, M. S. Islam, *Journal of Physics and Chemistry B*, **102**(1998) 3099-3104.
- ^[94]W. Hasni, A. Boukortt, B. Bekkouche, S. Kacimi, M. Djermouni, A. Zaoui, *Physica B*, **407** (2012) 901-906.
- ^[95]C. Chappert, A. Fert, *Images de la Physique*, (2005) 192-198; W. Eerenstein, N. D. Mathur, J.F. Scott, *Nature*, **442**(2006)759-765; S.W. Cheong, M. Mostovoy, *Nature Materials*,**6** (2007) 13-20;
- ^[96]N.A. Hill, *Journal of Physics and Chemistry B*, **104** (2000) 6694-6709.
- ^[97]T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S.-I.Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura, T. Nakamura. *Nature Materials*, **8** (2009) 342-347.
- ^[98]S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, **378** (1995) 701-703.

Méthode & Concepts

I. Méthode & Concepts

Outils Théoriques

I.1 Introduction

La connaissance de la structure électronique joue un rôle déterminant dans la compréhension des propriétés physique et chimiques des matériaux. Le calcul de la structure électronique d'un cristal revient à résoudre le problème des interactions entre un grand nombre de noyaux et d'électrons, ce qui rend la résolution directe de l'équation de Schrödinger impossible. L'introduction de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de par sa simplicité, a marqué une étape importante dans la compréhension des propriétés physique et chimiques des solides. La DFT, développée en 1964-1965 par Hohenberg, Khon et Sham, présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif. Elle fournit une base théorique simple pour le calcul de la structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système d'électrons en interactions dans un potentiel extérieur, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. La DFT donne, dans une grande majorité de cas, des résultats satisfaisants, tant pour la comparaison avec l'expérience, que pour son aspect prédictif qui lui confère ainsi un intérêt supplémentaire.

De nombreuses méthodes de calculs de structures électroniques ont été développées ultérieurement avant l'avènement de la DFT. On distingue deux grandes catégories : les méthodes utilisant des paramètres expérimentaux dites semi-empiriques et les méthodes de premiers principes ou *ab initio*, basées sur la résolution d'équations mathématiques sans ajustement de paramètres. Avec l'important progrès de l'outil informatique, les méthodes *ab initio* permettent, en des temps raisonnables, de simuler et de calculer les propriétés des systèmes de plus en plus complexes.

Dans notre présent travail, à fin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, nous avons utilisé les codes *ab initio* suivants : FP-LAPW. Dans ce qui suit,

nous allons rapporter les principaux points sur lesquels reposent ces codes, à savoir les approximations fondamentales associées à la DFT, qui est à la base de nos calculs.

I.2 L'équation de Schrödinger

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

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

Où H est l'opérateur Hamiltonien du système, dont les valeurs propres E désignent les valeurs de l'observable énergie totale. Pour un système constitué de N_e électrons en interaction, de coordonnées d'espace $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_{N_e}$, plus N_n noyaux de charge Z , de coordonnées d'espace $\vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_{N_n}$. L'opérateur Hamiltonien H s'écrit comme :

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

Les deux premiers termes de l'équation(I.2), représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, respectivement. Les trois derniers termes, représentent les interactions électron-électron, électron-noyau et l'interaction noyau-noyau, respectivement. Dans l'expression de l'Hamiltonien du système, les mouvements des électrons et noyaux sont couplés et leurs coordonnées respectives ne peuvent pas être traitées séparément. Le problème est celui d'un système à (N_e+N_n) corps en interaction, dont la résolution analytique et rigoureuse de l'équation de Schrödinger correspondante est impossible, d'où le recours à quelques approximations.

I.3 Approximations fondamentales

I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ^[2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (I.1) en séparant la partie électronique de la partienucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est fondée sur la grande différence d'inertie des électrons et des noyaux ; par conséquent, les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux. Il ensuit que les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'Hamiltonien du système donné par l'équation (I.2) peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$H = H_e + H_N \quad (I.3)$$

Où H_e et H_N désignent les Hamiltonies électroniques et nucléaires, respectivement. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{I=1}^{Ne} \sum_{j>I}^{Ne} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I=1}^{Ne} \sum_{a=1}^{Nn} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (I.4)$$

$$H_N = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^{Nn} \vec{\nabla}_a^2 + \sum_{a=1}^{Nn} \sum_{b>a}^{Nn} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (I.5)$$

Le mouvement des électrons est ainsi découple de celui des noyaux et l'équation Schrödinger du système se sépare en deux équations :

Équation de Schrödinger nucléaire donnée par :

$$H_N \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) = E_N \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) \quad (I.6)$$

Et celle correspondante au système électronique :

$$H_e \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}) = E_e \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (I.7)$$

La fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{Nn})$ du système peut s'écrire comme le produit de deux fonctions d'ondes :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{Nn}) = \phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne})\Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{Nn}) \quad (I.8)$$

Où $\Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{Nn})$ est fonction d'onde nucléaire et $\phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne})$ celle du système électronique correspondante à une configuration des noyaux figés dans la position $R \equiv (R_1, R_2, \dots, R_{Nn})$.

A présent, le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{I=1}^{Ne} \sum_{a=1}^{Nn} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{I=1}^{Ne} \sum_{j>I}^{Ne} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}) = E_e \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (I.9)$$

Même à ce stade d'approximation, la présence du terme bi-électronique associé à l'interaction des électrons rend la résolution analytique de cette équation impossible.

I.3.2 Approximation de Hartree

L'approximation introduite par Hartree ^[3] en 1928, consiste à substituer le système à N_e électrons en interaction par un système à N_e électrons indépendants, ou chaque électron évolue dans le potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons (champ moyen).

La fonction d'onde électronique du système est alors le produit direct des fonctions d'ondes mono-électroniques $\phi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \prod_{i=1}^{Ne} \phi_i(\vec{r}_i) \quad (I.10)$$

L'Hamiltonien électronique donne l'équation (1.4), s'écrit comme la somme des Hamiltonien à un électron :

$$H_e \sum_{i=1}^{Ne} \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 \right) + \sum_{j>i}^{Ne} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{a=1}^{Nn} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (I.11)$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à N_e électrons est réduit à celui de la résolution de l'équation de Schrödinger à un seul électron :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H^i(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.12})$$

Où :

$$U_i(\vec{r}) = - \sum_{a=1}^{Nn} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (\text{I.13})$$

$$V_H^i(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{I.14})$$

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1, j \neq i}^{Ne} |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.15})$$

$U_i(\vec{r})$ est le potentiel extérieur des noyaux, $V_H^i(\vec{r})$ est le champ moyen des autres électrons appelé potentiel de Hartree et $\rho_i(\vec{r})$ représente la densité électronique.

La fonction d'onde donnée par l'équation (I.10) est incomplète, car elle ne compte ni l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli ^[4]. Celui-ci a montré que pour les fermions, un spin-orbite doit être antisymétrique par rapport à une permutation impaire des données d'espace et de spin.

I.3.3 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock ^[5] a montré, que les équations de Hartree négligent un terme très important. C'est le terme d'échange du à la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale qui doit se mettre par construction sous forme d'un déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\Psi_e(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_N \vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.16})$$

Où \vec{r} et $\vec{\sigma}$ sont les variables d'espace et de spin, respectivement.

Ecrit sous cette nouvelle forme, la fonction d'onde électronique totale est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons.

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.17})$$

Où $V_x(\vec{r})$ est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock, il est défini par son action sur une fonction d'onde $\phi_i(\vec{r})$:

$$V_x(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{Ne} \int d\vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) \quad (I.18)$$

Les équations de Hartree-Fock constituent un système d'équations intégral-différentielles couplées et ne peuvent être résolues que de manière auto-cohérente. Cette méthode consiste à débiter avec un jeu de spin-orbitales d'essai $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{Ne}$ dans les équations de Hartree-Fock. Ce qui nous donne un nouveau jeu de spin-orbitales, avec lesquelles nous répétons le même processus jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par les électrons ne varie plus, à une précision près, fixée par l'opérateur.

Il faut signaler que le caractère non-local du potentiel d'échange introduit par Fock rend la résolution numérique des équations de Hartree-Fock compliquée.

I.3.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode X_α)

Pour s'affranchir de l'obstacle inhérent au caractère non local du potentiel d'échange et résoudre les équations de Hartree-Fock (HF), Slater ^[6] proposa d'écrire le potentiel d'échange V_x pour un gaz d'électron homogène de densité $\rho(\vec{r})$, sous la forme locale suivante :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left[\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right]^{1/3} \quad (I.19)$$

Où α est un paramètre ajustable sans dimension.

Cette méthode est connue sous le nom de la méthode V_α . La forme simple et locale du potentiel d'échange, permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques réels avec des temps de calculs raisonnables. Mais ce choix intuitif conduit à des résultats qualitativement acceptables, ces résultats restent néanmoins quantitativement loin de la réalité.

La méthode V_α ignore les corrélations électroniques, car en réalité les électrons interagissent mutuellement de manière beaucoup plus complexe. Selon Wigner ^[7], les interactions électron-électron produisent un terme d'énergie supplémentaire en plus du terme d'échange introduit par Fock, c'est le terme d'énergie de corrélation E_{cor} (énergie négative).

L'énergie d'échange et de corrélation est la somme du terme d'échange E_x introduit par Fock et l'énergie de corrélation E_{cor} . Cette énergie, notée E_{xc} , est la différence entre l'énergie totale E_{ex} et l'énergie totale de Hartree E_H [7].

I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue une autre alternative à la formulation du problème à N corps. Son origine remonte aux travaux originaux de Thomas [8] et Fermi [9]. Ces derniers ont postulé que les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être décrites en terme d'un fonctionnelle de la densité électronique. Mais ce n'est qu'en 1964, que Hohenberg et Kohn [10] ont donné la première véritable formulation rigoureuse de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.4.1 Approche de Thomas et Fermi

Dans le modèle de Thomas [8] et Fermi [9], un système dont la densité électronique n'est uniforme, mais qui varie lentement, est subdivisé en petites régions dans l'espace des phases. Dans chaque cellule, les électrons ont un comportement identique évoluant dans un potentiel effectif $v_{eff}(\vec{r})$, donné par l'équation suivante :

$$V_x(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I.20)$$

Le modèle de Thomas et Fermi, constitue une théorie primitive de la fonctionnelle de la densité du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées uniquement en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}) + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I.21)$$

Le premier représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de densité $\rho(\vec{r})$. Le second terme décrit l'énergie d'une densité électrique $\rho(\vec{r})$ dans un potentiel électrostatique externe V_{ext} . Enfin, le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

Le modèle de Thomas et Fermi introduit une fonction erronée de l'énergie cinétique, de plus, ce modèle, dans sa version originale, ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

Cependant elle a le mérite d'avoir apportée une idée originale qui donnera en 1964, naissance à l'actuelle théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.4.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn ^[10] ont repris le modèle de Thomas et Fermi, selon lequel des propriétés électroniques d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique, et ils ont montré qu'il existe une unique fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ associée au principe variationnel.

Ainsi, la théorie de la fonctionnelle de la densité est fondée sur deux théorèmes mathématiquement rigoureux ^[10], le premier dit d'existence et le second dit variationnel.

I.4.2.1 Théorème 1

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, ne dépendent que de la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ en chaque point \vec{r} .

A l'état fondamental, l'énergie totale d'un système poly-électronique en interaction s'exprime comme une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r \quad (I.22)$$

avec:

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (I.23)$$

Où $F[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle donnée par la somme des énergies cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système d'électron en interaction et de terme d'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$.

I.4.2.2 Théorème 2

La fonctionnelle de l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$ du système poly-électronique est minimale lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ coïncide avec celle de l'état fondamental.

Nous appliquons le principe variationnel à l'énergie totale de l'état fondamental non dégénéré $E[\rho(\vec{r})]$, avec la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme variable variationnelle :

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \mu \quad (I.24)$$

Où μ est une constante de Lagrange qui impose la contrainte relative à la conservation du nombre de particules :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = Ne \quad (I.25)$$

Nous obtenons l'équation fondamentale de la DFT suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}(\rho(\vec{r})) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (I.26)$$

La résolution de cette équation nécessite la connaissance de la fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$. C'est ce que ne donnent pas les théorèmes de Hohenberg et Khon.

I.4.3 Equations de Kohn et Sham

Afin de déterminer la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$, Kohn et Sham ^[11] ont proposé de remplacer le terme d'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système réel d'électrons en interaction par le terme d'énergie cinétique $T_0[\rho(\vec{r})]$ d'un système fictif (système de Kohn-Sham) d'électrons sans interaction mais de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système réel. Ils ont proposé d'écrire l'énergie totale du système réel dans un potentiel extérieur V_{ext} sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I.27)$$

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelés fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle tient compte des effets d'échange et de corrélation, comme elle tient compte de l'erreur due au remplacement de $T[\rho(\vec{r})]$ par $T_0[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + E_{ee} - \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I.28)$$

Nous avons :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}\rho(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (I.29)$$

Nous poserons :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{d(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (I.30)$$

Le système poly-électronique en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , est remplacé par système fictif sans interaction dans un champ effectif V_{eff} . L'équation (I.26) est remplacée par l'équation suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) \quad (I.31)$$

La fonction d'onde électronique du système, peut s'écrire comme le produit des fonctions d'ondes mono-électroniques, qui sont obtenues en résolvant le système d'équations auto-cohérentes et de Kohn et Sham suivant :

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (I.32)$$

avec :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (I.33)$$

Les équations de Kohn et Sham se généralisent aux systèmes magnétiques non relativistes de spin polarisé (\uparrow et \downarrow), elles s'écrivent sous la forme suivante :

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})]\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\uparrow\downarrow} \phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) \quad (I.34)$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (I.35)$$

Où $\rho^{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho^{\downarrow}(\vec{r})$ représentent, respectivement, les densités des électrons de spin \uparrow et de spin \downarrow .

La méthode de Kohn et Sham donne des solutions exactes du problème à N_e électrons en interaction, si la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est connue. Il est donc

nécessaire de proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

I.4.4 Approximation de la densité locale L(S)DA

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) (LDA), a été introduite par de Kohn et Sham. Elle repose sur l'hypothèse, que la densité électronique d'un système non homogène peut être considérée comme étant localement constante. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d^3r + \int |\nabla\rho(\vec{r})|^2 \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d^3r \quad (I.36)$$

Où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

La LDA, consiste à négliger les termes en gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ au premier ordre ainsi que d'ordre supérieur, d'où l'on a :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I.37)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par l'expression suivante :

$$v_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I.38)$$

La LDA généralisée aux systèmes magnétiques de spins polarisés (\uparrow et \downarrow), connue sous le nom de la LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange et de corrélation est donnée par les équations suivantes :

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I.39)$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (I.40)$$

$$v_{xc}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})] = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I.41)$$

Il existe différentes expressions du potentiel d'échange et corrélation d'un gaz d'électrons homogène, qui peuvent être utilisées en LDA et LSDA. Les plus fréquentes sont les paramétrisations de Hedin et Lundqvist ^[12], Von Barth et Hedin ^[13], Janak ^[14], Ceperly et Alder ^[15], ainsi que les paramétrisations de Perdew et Zunger ^[16], Vosko, Wilk et Nusair ^[17].

La L(S)DA est une approximation pratique dans les calculs numériques. Elle donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité varie lentement. Cependant, cette approximation surestime les énergies de liaison des molécules donc raccourcit les distances de liaison, comme elle sous-estime les barrières de potentiel (gap) dans les semi-conducteurs et les isolants. Des travaux visant à améliorer l'approximation de la densité locale ont été entrepris et ont donné naissance à une nouvelle génération de fonctionnelles d'échange et de corrélation.

I.4.5 Approximation LSDA+U

Par sa construction, il est clair que la LSDA traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes dont la densité électronique est presque homogène comme les métaux alcalins. Ce n'est pas le cas pour des composés comme les isolants de Mott tels que les oxydes de métaux de transition et de terres rares pour lesquels la LSDA est insuffisante. La LSDA ne prend pas compte des effets de corrélation existant dans les couches $3d$ (métaux de transition) et $4f$ (terres rares) partiellement remplies. Dans ces systèmes, une modification de la LSDA est nécessaire. Pour ce faire, on ajoute aux fonctionnelles de la LSDA l'interaction coulombienne de type Hubbard. Ce terme est ajouté au potentiel d'échange-corrélation des électrons des couches d et f incomplètes.

Le modèle d'Hubbard est l'un des modèles les plus répandus en physique d'électrons fortement corrélés. Il fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En dépit de cette simplicité structurelle, des résultats exacts sont seulement connus dans des conditions très particulières, par exemple à une dimension ^[18]. Depuis son introduction par Hubbard jusqu'à nos jours, ce terme représente un modèle robuste pour la recherche de nouvelles méthodes à N corps. Alors, nous devons expliquer le lien entre le problème électronique dans un solide réaliste et le modèle d'Hubbard.

Ce paramètre de Hubbard ^[19, 20] est ajouté à l'Hamiltonien de *Kohn-Sham* :

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (I.42)$$

Où :

E_U : ajouté au terme d'échange et de corrélation E_{xc} , de la DFT.

n_i : Le nombre d'occupation des orbitales $i = \{m_i, \sigma\}$ dans l'état l .

A l'origine, cette méthode est connue sous le nom LDA+ U , fut développé pour rendre compte aussi du caractère isolant dans les isolants de Mott.

I.4.6 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La densité électronique d'un système n'est non seulement pas uniforme, elle peut varier rapidement dans l'espace. La manier la plus logique d'améliorer la LDA, est d'exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Une première idée, consiste à tenir complet du terme en gradient dans le développement de la fonctionnelle d'échange et de corrélation proposée par Kohn et Sham. Cette approximation est connue sous le nom de l'expansion du gradient (GEA) (generalized Expansion Approximation) :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GEA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + \int B_{xc}(\rho(\vec{r})) x^2 d\vec{r} \quad (I.43)$$

Où : $\mathcal{X} = |\nabla\rho(\vec{r})|/\rho^{4/3}(\vec{r})$: variable sans dimension appelée gradient de la densité réduit.

La GEA donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Mais pour les systèmes dont la densité électronique varie fortement, cette approximation s'avère moins bonne que la LDA. La GGA consiste à écrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation sous la même forme que la LDA, mais avec une densité d'énergie d'échange et de corrélation qui est fonction de la densité électronique et du module de son gradient :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (I.44)$$

La GGA permet de corriger les insuffisances de la LDA et peut s'avérer plus efficace dans de nombreux cas. En effet, elle donne de meilleurs résultats pour les énergies d'estimations des réactions chimiques [21, 22, 23]. Elle est plus, mieux appropriée que la LDA pour d'écrire les énergies de liaisons des molécules [24, 25] et des solide [26, 27, 28]. De nombreuses paramétrisations ont été proposées tant pour l'échange que pour la corrélation telles que : Langreth et Perdew [29], Langreth et Mehl [30], Huand et Langret [31], Perdew [32], Perdew et Wang [33], Becke [34], Perdew, Wang et Becke [35] et Perdew, Burk et Ernzerhf [36] (PBE). Avec l'approximation de la GGA-PBE, on obtient des résultats de calculs correctes pour les matériaux de transition et une meilleure description de leurs propriétés magnétiques [37, 38, 39].

I.5 Résolution des équations de Kohn-Sham

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

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ji} \Phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{I.45})$$

Où les $\Phi_j(\mathbf{r})$: sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (Figure I.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.46})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.45). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I.47})$$

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

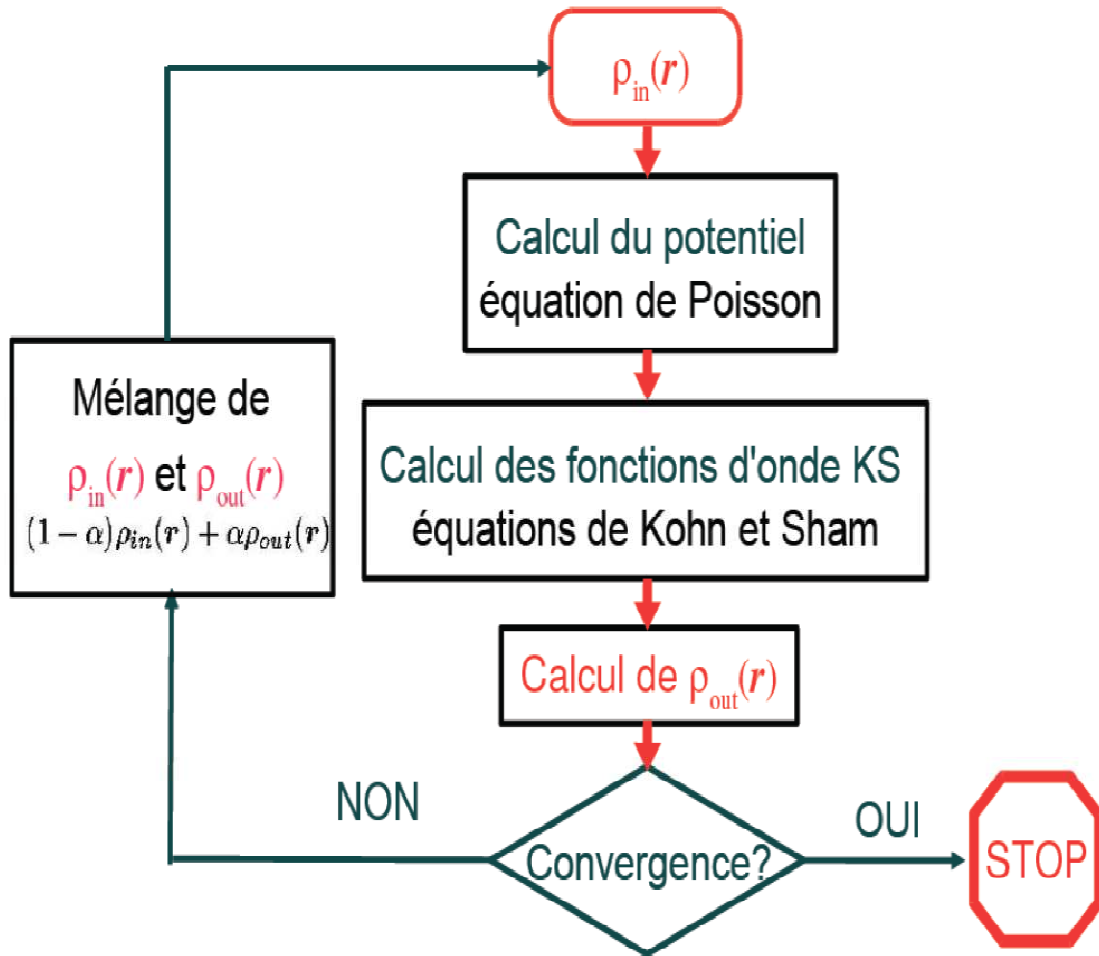


Figure I.1. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.6 Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

I.6.1 Introduction

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

✓ Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).

✓ Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois, quelques propriétés moléculaires

✓ Les méthodes *ab-initio* (ou du premier-principes) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entré pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées pas la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

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

✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) ^[40, 41], utilisable, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.

✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) ^[41, 42] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.

✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) ^[43] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) ^[44,45] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen ^[46] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

I.6.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater ^[47-49]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

I.6.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article ^[43]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure I-2).

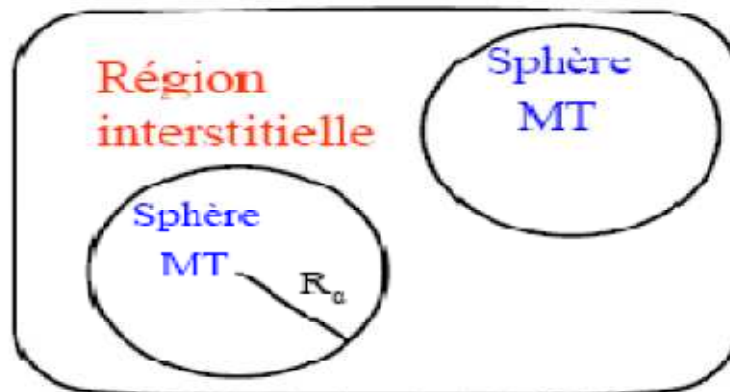


Figure I.2. Potentiel « Muffin-Tin » (MT).

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{\mathbf{l}m} A_{\mathbf{l}m} U_{\mathbf{l}}(r) Y_{\mathbf{l}m}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{I.48})$$

Où, Ω : Le volume de la cellule. $C_{\mathbf{G}}$ et $A_{\mathbf{l}m}$: les coefficients du développement en Harmoniques sphériques $Y_{\mathbf{l}m}$. La fonction $U_{\mathbf{l}}(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_{\mathbf{l}} \right\} r U_{\mathbf{l}}(r) = 0 \quad (\text{I.49})$$

Où, $V(r)$ représente le potentiel muffin-tin et $E_{\mathbf{l}}$ représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (I.49) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère ^[46] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{I.50})$$

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

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I.50) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\Psi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients $A_{\mathbf{l}m}$ doivent être développés en fonction des coefficients $C_{\mathbf{G}}$ des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{\mathbf{l}m} = \frac{4\pi i^{\mathbf{l}}}{\Omega^{1/2} U_{\mathbf{l}}(R_{\alpha})} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} j_{\mathbf{l}}(|\mathbf{K} + \mathbf{g}| R_{\alpha}) Y_{\mathbf{l}m}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad (\text{I.51})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (1.51). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Koelling* ^[49] et par *Andersen* ^[46]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

I.6.2.2 Principe de la méthode LAPW

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

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (1.52)$$

Dans les cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère muffin-tin, la continuité avec les ondes planes à l'extérieur. Les fonctions

d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{I. 53})$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (\text{I. 54})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent de précision, par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui représente une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler ^[50] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale

possédant son propre paramètre E_{ij} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_{1_1} proche de E_{1_2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation des dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh ^[51] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

I.6.2.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

I.6.2.4 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l ^[46]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ ^[48, 49] et les métaux de transition ^[52, 53]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

I.6.3 La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh ^[51] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (I.55)$$

Où, les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

I.6.4 La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par *Sjösted et al* ^[54] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. L'ensemble des fonctions de base de APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.56)$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.57)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW ^[55].

I.6.5 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) ^[56] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin et le développe sous la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.58)$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.59)$$

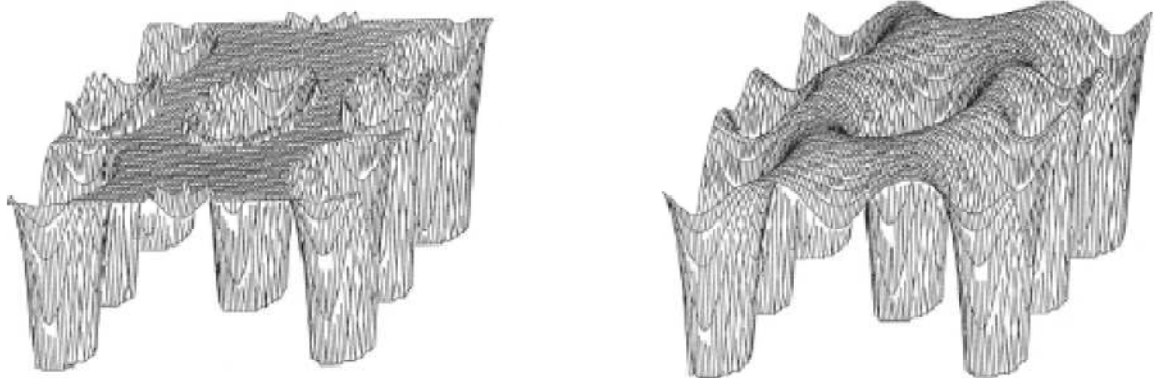


Figure I.3. (a)- Potentiel muffin-tin

(b)- Potentiel complet.

I.6.6 Le code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [57]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [58], les minéraux [59], les surfaces des métaux de transition [60], les oxydes non ferromagnétiques [61], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [62]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [63], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [64]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (1.4). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

I.6.6.a L'initialisation :

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

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

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

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

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

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

I.6.6.b Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent) :

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

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

LAPW1: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: il calcule les états et les densités de cœur.

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

I.6.6.c Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

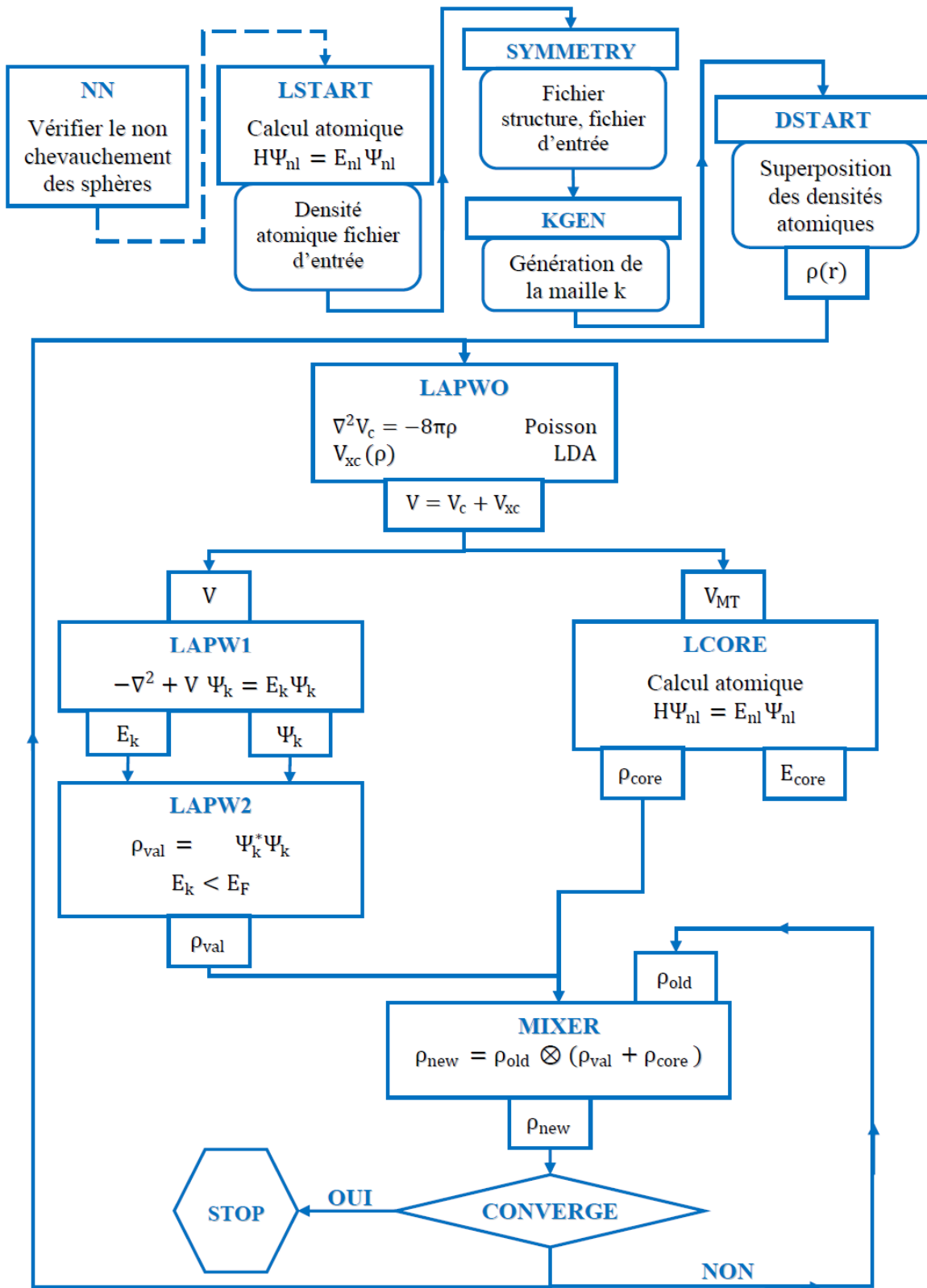


Figure I.4: L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)

Bibliographies

- [1] E. Schrödinger, *Annalen Der Physik*. **79** (1926) 361.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Annalen Der Physik*. **84** (1927) 457.
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24** (1928) 89.
- [4] W. Pauli, *Physical Review*. **58** (1940) 716.
- [5] V. Z. Fock, *Phys. Rev.* **61** (1930) 126.
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81** (1930) 385.
- [7] E. P. Wigner, *Trans. Faraday. Sec.* **34** (1938) 678.
- [8] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge. Philis. Soc.* **23** (1928) 542.
- [9] E. Z. Fermi, *Phys. Rev.* **48** (1928) 73.
- [10] P. Hohenberg W. Kohn, *Phys. Rev. B*. **136** (1964) 864.
- [11] W. Kohn L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) 1133.
- [12] L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C.* **4** (1971) 2064.
- [13] U. Von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C.* **5** (1972) 1629.
- [14] J. F. Janak, *Phys. Rev. B.* **16** (1977) 225.
- [15] D. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 4264.
- [16] J. Perdew, A. Aunger, *Phys. Rev. B.* **23** (1981) 5048.
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *J. Can. Phys. Rev.* **58** (1980) 1200.
- [18] E. H. Lieb, F. Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **20** (1968) 1445.
- [19] D. Singh and L. Nordstrom, planes waves, pseudopotentiels and the LAPW method, second edition, Springer (2006).
- [20] V. Antonov, B. Harmonénd A. Yarekon, Electronic structure and magneto-Optical Properties of Solids. Kluwer Academic Publishers (2004).
- [21] D. Porezag, M. R. Perderson, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 9345.
- [22] J. Backer, M. Muir, J. zelm, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 2063.
- [23] L. Fan, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Sec.* **114** (1992) 10890.
- [24] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5612.
- [25] A. D. Becke, *J. chem. Phys.* **97** (1992) 9173.
- [26] P. H. T. Philipsen, E. J. Baerends, *Phys. Rev. B.* **54** (1996) 5326.
- [27] M. Korling, J. Haglund, *Phys. Rev. B.* **45** (1992) 13293.
- [28] A. Garcia, C. Alsasser, J. Zhu, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 9829; **47** (1993) 4150.
- [29] D. C. Langreth, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **21** (1980) 5469.

- [30] D. C. Langreth, M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 446.
- [31] C. D. Huand, D. C. Langreth, *Phys. Scr.* **32** (1985) 391.
- [32] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **33** (1986) 8822.
- [33] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B.* **33** (1986) 8800.
- [34] A. Becke, *Phys. Rev. A.* **38** (1988) 3098.
- [35] J. P. Perdew, Y. Wang, K. Burke, *Phys. Rev. B.* **57** (1996) 16533.
- [36] J. P. Perdew, K. Burke, M. Emzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1396.
- [37] T. Asada, K. Terakure, *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 13599.
- [38] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B.* **40** (1989) 1997.
- [39] V. Ozolinš, M. Kurling, *Phys. Rev. B.* **48** (1993) 18304.
- [40] F. Bloch, *Z. Phys.* **52** (1928) 555.
- [41] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », **V2**, Ch. 8 (1965).
- [42] C. Herring, *Phys. Rev.* **57** (1940) 1169.
- [43] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51** (1937) 846.
- [44] J. Korrynga, *Physica.* **13** (1947) 392.
- [45] F. S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124** (1961) 1786.
- [46] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B.* **12** (1975) 3060.
- [47] D. Singh, *Phys. Rev. B.* **43** (1991) 6388.
- [48] D. J. Singh, *Phys. Rev. B.* **44** (1991) 7451.
- [49] S. Goedecker, K. Maschke, *Phys. Rev. B.* **42** (1990) 8858.
- [50] T. Takeda, J. Kubler, *J. Phys. F.* **5** (1979) 661.
- [51] D. Singh, *Phys. Rev. B.* **43** (1991) 6388.
- [52] D. J. Singh, H. Krakauer, *Phys. Rev. B.* **43** (1991) 1441.
- [53] D. J. Singh, K. Schwarz, P. Blaha, *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 5849.
- [54] E. Sjösted, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114** (2000) 15.
- [55] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted, L. Nordström, *Phys. Rev. B.* **64** (2001) 195134.
- [56] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **212** (1979) 662.
- [57] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, (1993).
- [58] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B.* **42** (1990) 2051.
- [59] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, *Am. Mineralogist.* **81** (1996) 545.
- [60] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1387.

[61] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 1038.

[62] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 3545.

[63] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, Computer Code WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).

[64] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn.University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

Les pérovskites

II. Les pérovskites

II.1. Introduction

Les pérovskites forment l'une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral CaTiO_3 qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue *Gustav Rose* qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, *le comte Lev Aleksevich von Perovski*. La maille typique d'une pérovskite a une symétrie cubique, mais un nombre important d'exceptions sont connues. Celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux (A), d'un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxydes. Cette description ($\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$) correspond à la composition de référence CaTiO_3 dont la structure est orthorhombique. Cependant, les compositions $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$ et $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_3$ ^[1, 2] sont également connues depuis longtemps.

II.2. Généralité sur la structure pérovskite

Les pérovskites idéales ont la formule générale ABX_3 où les cations A sont typiquement plus grands que les cations B et de taille semblable aux anions X (**Figure II- 1**). Les pérovskites, ayant une structure idéale, adoptent le groupe d'espace ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) appartenant au système cubique, avec un paramètre de maille, noté a_p , de l'ordre de 3.9 Å. Dans cette structure, les cations A sont entourés par 12 anions dans une coordination cubo-octaédrique tandis que les cations B sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique. Les anions X sont entourés par 2 cations B et 4 cations A^[3].

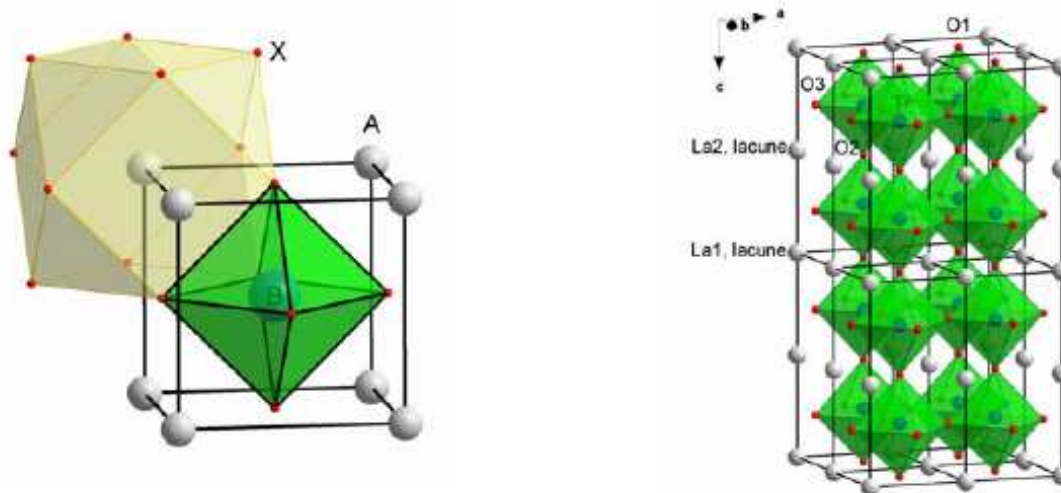


Figure II-1. Modèles de structure d'une pérovskite idéale (gauche) et du composé A/A'BO₃ (P4/mmm).

Pour une structure idéale, on peut définir deux facteurs utiles :

- Le facteur de tolérance (dit de Goldschmidt) ^[4], $t = (R_X + R_A) / [\sqrt{2}(R_X + R_B)]$, proche de 1 (R : rayon atomique, $0.9 \leq t \leq 1.05$).

Tableau II-1. Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance ^[5]

	0,75 < t < 1,06			
	pérovskite			
t < 0,75 ilménite	0,75 < t < 0,96 <i>distorsion orthorhombique</i>	0,96 < t < 0,99 <i>distorsion rhomboédrique</i>	0,99 < t < 1,06 <i>cubique</i>	t > 1,06 hexagonal

- Le rapport du volume entre le polyèdre du cation A (V_A) et celui du cation B (V_B) est exactement égal à 5 ^[6]. Ce rapport V_A/V_B est une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite. Plus il est petit, plus la distorsion de structure est grande.

A titre d'exemple, citons le cas de SrTiO₃ dont la structure est très proche de la structure idéale décrite ci-dessus : $a_p = 3.905 \text{ \AA}$, $t = 1.002$, $V_A/V_B = 4.9998$ ^[7]. Récemment, *Tegze et Faigel* ^[8] ont montré les images directes de l'arrangement tridimensionnel des atomes Sr dans ce composé. Cependant, la majorité des oxydes pérovskites ne sont pas cubiques à température ambiante. A partir d'une structure idéale, dite aristotype, on définit des structures dérivées, dites hettotypes, obtenues par suppression d'un ou de plusieurs

éléments de symétrie du groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ [9, 10]. Cette suppression est due : (i) à la rotation ou l'inclinaison des octaèdres en raison de la taille du cation A, soit trop grande, soit trop petite pour l'emplacement [6, 11-18]; (ii) au déplacement des cations B du centre des octaèdres [19]; (iii) à la distorsion des octaèdres, due aux effets Jahn-Teller [19-25] et (iv) à l'augmentation de covalence des liaisons A-O et/ou B-O. Des explications détaillées sont données dans l'ouvrage récent de *Mitchell* [3].

Parmi les facteurs cités au-dessus, l'inclinaison des octaèdres est très fréquemment rencontrée. De nombreux auteurs ont essayé de chercher des relations entre ce facteur et le groupe d'espace. La classification des 23 groupes d'espace possibles de *Glazer* [11, 12] est une référence de base restant toujours très utile. En se basant sur la théorie des groupes, *Howard* et *Stokes* [26] ont récemment construit un modèle de formation des structures dérivées de la pérovskite associée aux transitions de phase :

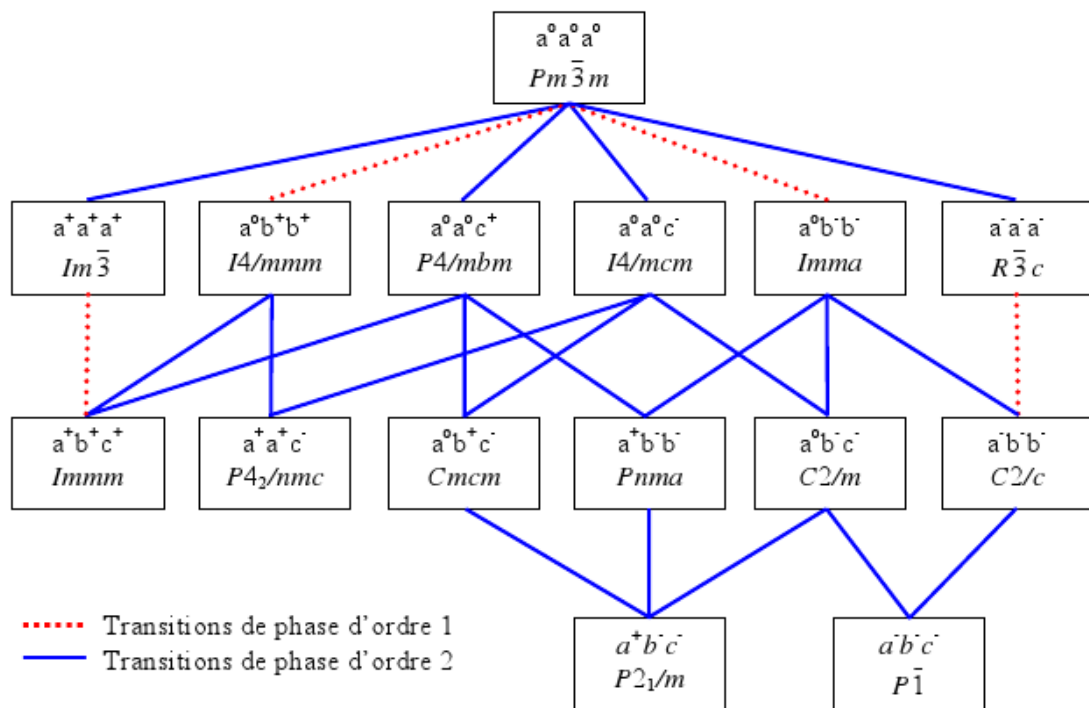


Figure II-2. Diagramme de Howard et Stokes.

II.3. Cristallographie de la structure des pérovskites

II.3.1. Empilement compact

L'empilement compact est la manière d'agencer les atomes dans l'espace afin d'avoir la plus grande densité de sphères. Considérons un plan compact d'atomes tangents les uns aux autres (plan A). En positionnant des atomes dans la moitié des creux du plan compact A, nous

obtenons un deuxième plan compact (plan B). Deux possibilités sont à considérer pour empiler un troisième plan d'atomes sur les deux premiers :

1 – mettre les atomes en correspondance avec ceux du premier plan (plan A). L'empilement des atomes dans l'espace forme alors une séquence (ABA) qui donne un empilement dit « hexagonal compact » (hc). Notons que, dans ce cas, chaque couche d'atomes est entourée de deux couches identiques (un plan B est systématiquement entouré de deux plans A).

2 – mettre les atomes à l'aplomb des trous de la couche A non occupés par les atomes du plan B (plan C). L'empilement des atomes dans l'espace forme alors une séquence (ABC) qui donne un empilement dit « cubique à faces centrées » (cfc). Dans ce cas, chaque couche d'atomes est entourée de deux couches différentes (un plan B est systématiquement entouré d'un plan A et d'un autre C).

Comme nous l'avons annoncé auparavant, la structure pérovskite peut être décrite comme un empilement de couches $[AO_3]$. Ce sont des couches du type $[AuCu_3]$, qui résultent de couches anioniques $[O_4]$ dans lesquelles le quart des anions O_2 a été remplacé par des cations de tailles voisines, généralement des alcalins ou des alcalino-terreux. Cette notion de couches $[AO_3]$ a été développée par Katz et Ward ^[27]. Trois types de couches $[AO_3]$ sont considérés, notés respectivement A, B et C en fonction de la position du cation A qui les différencie (**Figure II-3**).

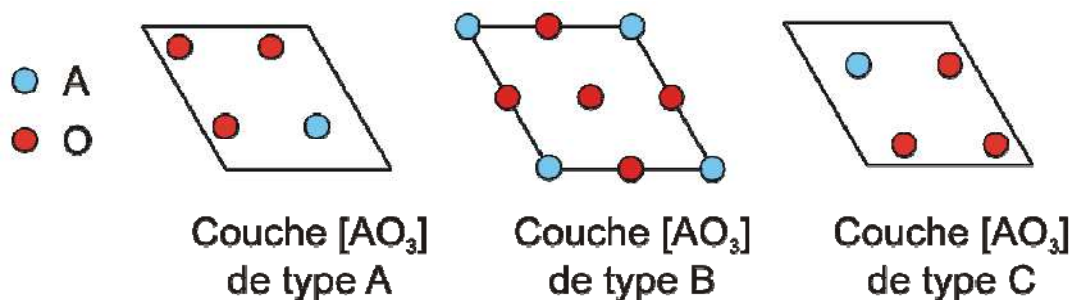


Figure II-3. Représentation des différents types de couches $[AO_3]$.

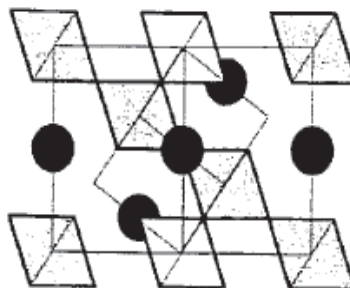
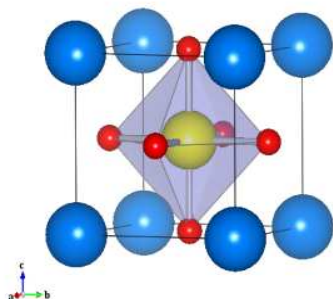
Comme pour les couches $[O_4]$, les couches $[AO_3]$ peuvent être empilées selon une séquence (ABC) ou (AB), chacun des empilements donnant une structure pérovskite de référence : pérovskite cubique 3C ou pérovskite hexagonale 2H.

Exemples

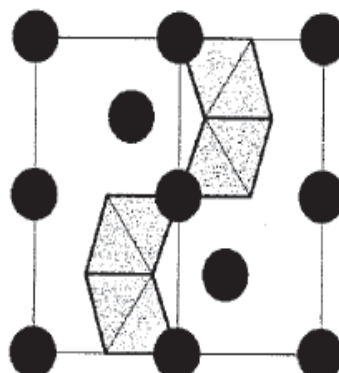
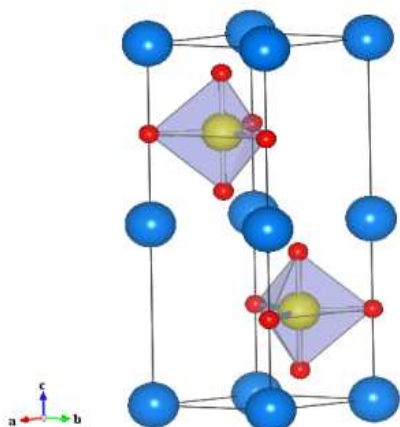
A partir d'une pérovskite cubique, différentes structures peuvent être imaginées selon le principe énoncé ci-dessus, en introduisant dans la séquence d'empilement une proposition de plus en plus grande de couches « hexagonales », qui sont montrées dans la **Figure II-3**.

45 | Les pérovskites

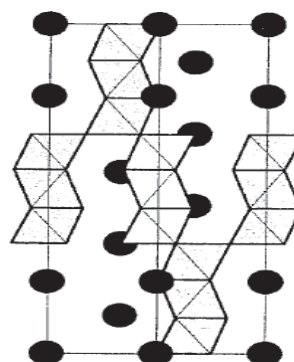
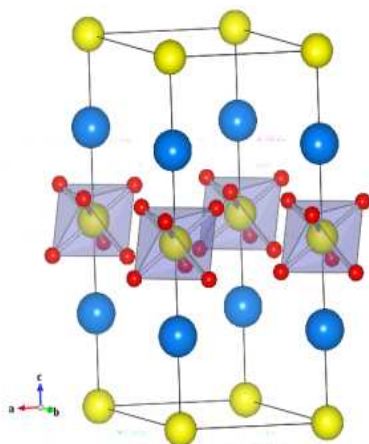
Chaque structure est caractérisée par sa séquence d'empilement, la proposition de couche h, et une abréviation généralement utilisée pour définir le type structural. Cette abréviation est constituée du nombre de couches nécessaires pour décrire la séquence, et d'une lettre précisant le mode de réseau (R pour rhomboédrique ou trigonal, H pour hexagonal). Voici quelques exemples :



0% h SrTiO₃, $Pm\bar{3}m$, 3C [28]
(c)₃, (ABC)



50% h BaRhO₃, $P6_3/mmc$, 4H [29]
(hc)₂, (ABCB)



66% h BaRuO₃, $R\bar{3}m$, 9R [30]
(hhc)₂, (ABACACBCB)

II.4. Les propriétés physiques

La particularité des pérovskites est leur instabilité face à de multiples sollicitations [31]. La structure pérovskite décrite jusqu'ici ne considère pas l'effet d'un paramètre externe. La structure connue d'un matériau ABO_3 donné à température ambiante et sous pression atmosphérique peut évoluer vers une autre structure plus ou moins déformée sous l'effet d'un paramètre externe comme des variations de pression, de température, mais aussi avec l'application de contraintes, des substitutions chimiques, l'application de champ électrique ou magnétique, un environnement sous atmosphère réductrice ou oxydante etc... Même de légères distorsions de la structure pérovskite peuvent donner lieu à divers changements de propriétés physiques sous l'effet de ces variations. La richesse des propriétés physiques des pérovskites découlent directement des multiples distorsions possibles de leur structure. Quelques exemples des propriétés sont rappelés dans le **Tableau 2-2**. Généralement, les déplacements des cations A et B sont associés à des caractéristiques ferroélectriques alors que les tilts des octaèdres BO_6 (**Figure 2-5**) jouent un rôle essentiel dans l'interaction entre des cations magnétiques. Cependant, si de légères modifications structurales peuvent changer sensiblement leurs propriétés physiques, il est en général difficile de les caractériser précisément. Cette difficulté représente un des verrous majeurs dans la compréhension de ces oxydes.

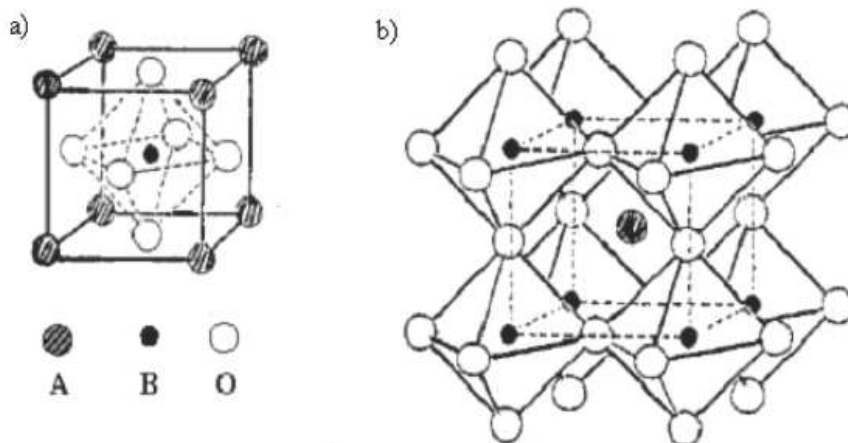


Figure II-4. (a) maille pérovskite cubique ABO_3 avec origine sur l'atome A. (b) Représentation de la structure pérovskite comme enchainement d'octaèdres BO_6 , l'atome B se trouve à l'origine de la maille cubique représentée en pointillés.

Tableau II-2. Les propriétés de quelques matériaux pérovskites.

Propriétés	Exemples de composés pérovskites
Diélectrique	CaTiO ₃ , SrTiO ₃ [32]
Ferroélectrique	BaTiO ₃ , PbTiO ₃ [33]
Piézo-électrique	PbZr _{1-x} Ti _x O ₃ (PZT) [34]
Semi-conductivité	Ba _{1-x} La _x TiO ₃ [35]
Supraconductivité	Y _{0,33} Ba _{0,66} CuO _{3-δ} (YBaCuO) [36]
Conductivité mixte : électronique et Ionique	LaCoO _{3-δ} [37]
Conducteur de proton	SrCeO ₃ [38]
Conducteur lithium-ion	Li _{0,5-3x} La _{0,5+x} TiO ₃ [39]
Propriétés électrochromes	Na _x WO ₃ [40]
Magnétorésistance géante	LaMnO _{3-δ} , La _{1-x} Sr _x MnO ₃ [41]

II.4.1. Ferroélectricité

On appelle «ferroélectricité» la propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur. La signature d'un matériau ferroélectrique est le cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. Un diélectrique dit linéaire se polarise sous l'application d'un champ électrique. L'étude des matériaux ferroélectriques est relativement récente; il a fallu attendre le début des années 1940 [42], où la découverte des oxydes ferroélectriques simples de structure pérovskite pour pouvoir progresser dans la compréhension de cette propriété.

Les propriétés diélectriques, élastiques, piézoélectriques, ferroélectriques et optiques sont liées à la symétrie des cristaux. La symétrie macroscopique d'un cristal appartient à l'un des 32 groupes ponctuels parmi lesquels 11 sont centro-symétriques : les cristaux appartenant à ces groupes ne peuvent présenter aucune polarisation (voir **Figure I-2**). Parmi les 21 classes non centro-symétriques, 20 permettent un effet piézoélectrique : c'est à dire qu'un champ électrique induit une déformation ou qu'une contrainte mécanique entraîne une polarisation. Parmi les 20 groupes qui permettent l'effet piézoélectrique, 10 d'entre eux possèdent un axe polaire unique. De tels cristaux sont dits polaires ; ils peuvent être décrits par un ensemble d'anions et de cations dont les positions d'équilibre sont telles que leurs barycentres respectifs sont différents, donnant naissance à un moment dipolaire. Toutefois, bien qu'un cristal

possédant des axes polaires soit piézoélectrique, il peut ne pas être le siège d'une polarisation spontanée si la somme des moments dipolaires le long de l'ensemble de ces axes est nulle. Aussi seuls les cristaux à axe polaire unique présenteront une polarisation spontanée P_s le long de cet axe. Comme cette polarisation spontanée varie avec la contrainte, ils sont pyroélectriques. Parmi les cristaux pyroélectriques, certains sont caractérisés par la possibilité d'une réorientation ou d'un renversement de la direction de polarisation spontanée sous l'action d'un champ électrique externe : ils sont alors ferroélectriques.

Aujourd'hui, les matériaux ferroélectriques sont toujours très étudiés, particulièrement sous forme de monocristaux et de nano-poudres, notamment les composés de type BTO (BaTiO_3) et BST ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$) qui sont principalement utilisés dans le domaine des mémoires non-volatiles. Dans la suite, nous nous restreindrons à rappeler les principales propriétés qui caractérisent les matériaux hydroélectriques, à savoir la température de Curie (T_c) et les transitions structurales.

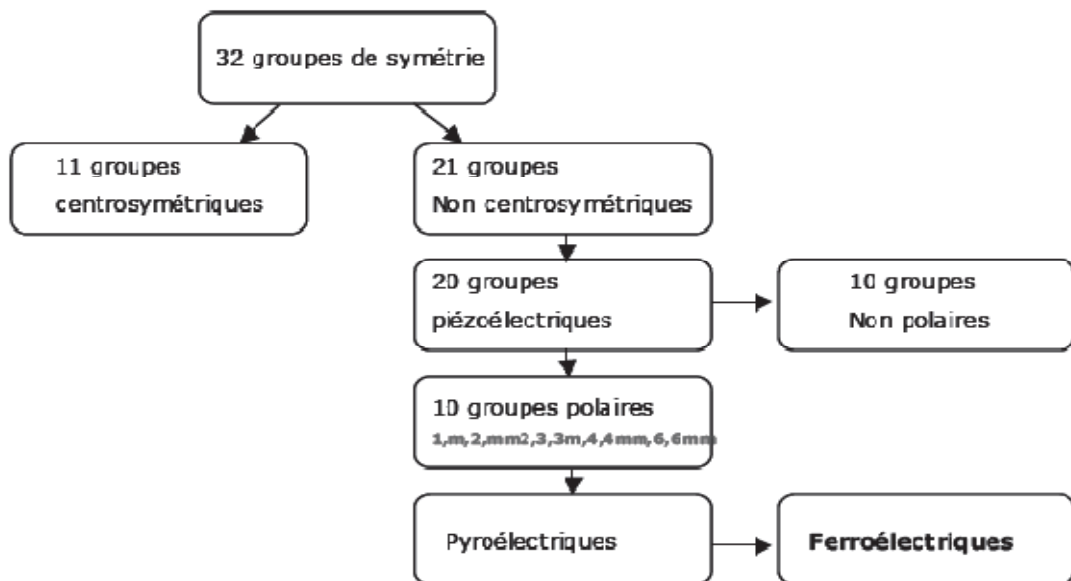


Figure II-5: Propriétés des différents groupes ponctuels de symétrie.

II.4.2. Piézoélectricité

La «piézoélectricité» est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse). Les matériaux piézoélectriques sont très nombreux, le plus connu est le quartz qui est utilisé dans les montres pour générer des impulsions d'horloge. La piézo-électricité du quartz a été découverte en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie. Ils ont montré que le quartz soumis à une tension électrique, vibre à une fréquence très stable et bien définie. C'est pour cette propriété que le quartz est utilisé pour fabriquer les montres et les horloges : en appliquant au quartz une tension provenant d'une pile, celui-ci vibre et permet la mesure du temps.

D'autres matériaux offrent un caractère piézoélectrique comme la topaze, la berlinoise (AlPO_4), l'ortho-phosphate de gallium (GaPO_4) et les céramiques de structure cristalline pérovskite ou de structure tungstène-bronze (BaTiO_3 , KNbO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , BiFeO_3 , Na_xWO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$). Nous pouvons noter l'existence d'autres matériaux plus exotiques dont l'effet piézoélectrique est présent mais faible comme les polymères à base de fibres de caoutchouc, la laine, les cheveux, le bois et la soie.

II.4.3. Ferromagnétisme

Dans la phase ferromagnétique, l'aimantation macroscopique spontanée résulte de l'alignement des moments magnétiques des atomes, dû aux interactions d'échange entre les moments magnétiques atomiques. Dans la phase paramagnétique à haute température, l'énergie thermique est supérieure à l'énergie magnétique et les moments sont désalignés. Contrairement à beaucoup de matériaux ferroélectriques, cette transition magnétique ne s'accompagne pas nécessairement d'une transition cristallographique.

Le magnétisme des atomes résulte du mouvement des électrons qui induisent un moment magnétique dit *orbital*, associé à leur révolution autour du noyau, ainsi qu'un moment magnétique dit *de spin*, associé à leur «rotation» sur eux-mêmes. Le moment magnétique total est la combinaison vectorielle des moments orbitaux et de spin. L'émergence d'un moment magnétique macroscopique stable au sein d'un matériau résulte d'interactions électrostatiques entre les électrons, appelées interactions d'échange de Heisenberg. Les interactions d'échange ont une influence à courte portée, généralement seuls les premiers proches voisins y participent. Différents types d'ordres magnétiques sont observés. Lorsque

l'interaction d'échange tend à aligner les moments parallèlement entre eux, on parle d'ordre ferromagnétique. Lorsque les moments s'alignent antiparallèlement selon deux sous réseaux (modèle des deux sous réseaux de Néel) de signes opposés, on parle d'antiferromagnétisme. Si les deux sous réseaux ne se compensent pas exactement, il y a un moment magnétique résultant et on parle d'ordre ferrimagnétique. Le terme «faible ferromagnétisme» est employé pour décrire des antiferroaimants qui présentent une légère inclinaison des spins par rapport à l'alignement antiparallèle. Ce phénomène donne lieu à une faible aimantation spontanée.

II.5 Les propriétés électroniques

II.5.1 Le modèle ionique

Les oxydes pérovskites sont fortement ioniques, mais ils possèdent également un caractère covalent. Le modèle ionique est une image simplifiée mais il sert aussi de point de départ pour une réflexion très intéressante sur les propriétés électroniques. Le modèle ionique suppose que les cations A et B perdent des électrons pour les anions d'oxygène en nombre suffisant pour produire des ions O^{-2} . La valence chimique habituelle est supposée par exemple pour les cations A : K^+ , Ca^{+2} , La^{+3} . L'état ionique de l'ion de métaux de transition est déterminé par la neutralité de charges ; si la charge de l'ion B est désignée par q_B et celle de l'ion A par q_A puis $q_B = 6 - q_A$, où les trois ions d'oxygène contribuent d'un facteur de 6. Une liste des ions A communs et leurs états de valence est donnée dans le **Tableau II.3**.

Dans le contexte des orbitales atomiques, une configuration dite *open-shell* est obtenue avec une couche de valence non complètement remplie avec des électrons, ou qui n'a pas donné tous ses électrons de valence par des liaisons chimiques avec d'autres atomes ou de molécules. Pour les molécules, ça signifie qu'il ya des électrons non appariés. De même, une configuration dite *closed-shell* est obtenue avec une couche de valence complètement remplie, cette configuration est très stable. Dans un autre sens, une configuration closed-shell correspond à l'état où toutes les orbitales moléculaires sont doublement occupés ou vides.

Tableau II.3. Les cations trouvés dans les oxydes de type pérovskites. HS et LS se réfèrent à un spin haut et un spin bas, respectivement.

Site Dodécaédrique A (Z=12)			Site Octaèdre B (Z=6)		
Ion	Electrons	Rayons ioniques ^[43]	Ion	Electrons	Rayons ioniques ^[43]
Na ⁺	2P ⁶	1,39	Li ⁺	1s ²	0,76
K ⁺	3P ⁶	1,64	Cu ²⁺	3d ⁹	0,73
Rb ⁺	4P ⁶	1,72	Mg ²⁺	2p ⁶	0,72
Ag ⁺	2d ¹⁰	1,28	Zn ²⁺	3d ¹⁰	0,74
Ca ²⁺	3P ⁶	1,34	Ti ³⁺	3d ¹	0,67
Sr ²⁺	4p ⁶	1,44	V ³⁺	3d ²	0,64
Ba ²⁺	5p ⁶	1,61	Cr ³⁺	3d ³	0,615
Pb ²⁺	6s ²	1,49	Mn ³⁺ (LS)	3d ⁴	0,58
La ³⁺	4d ¹⁰	1,36	Mn ³⁺ (HS)	3d ⁴	0,645
Pr ³⁺	4f ²	1,18	Fe ³⁺ (LS)	3d ⁵	0,55
Nd ³⁺	4f ³	1,27	Fe ³⁺ (HS)	3d ⁵	0,645
Bi ³⁺	6s ²	1,17	Co ³⁺ (LS)	3d ⁶	0,5456
Ce ⁴⁺	5p ⁶	1,14	Co ³⁺ (HS)	3d ⁶	0,61
Th ⁴⁺	6p ⁶	1,21	Ni ³⁺ (LS)	3d ⁷	0,56
			Ni ³⁺ (HS)	3d ⁷	0,6
			Rh ³⁺	4d ⁶	0,665
			Ti ⁴⁺	3p ⁶	0,605
			Mn ⁴⁺	3d ³	0,53
			Ru ⁴⁺	4d ⁴	0,62
			Pt ⁴⁺	5d ⁶	0,625
			Nb ⁵⁺	4p ⁶	0,64
			Ta ⁵⁺	5p ⁶	0,64
			Mo ⁶⁺	4p ⁶	0,59
			W ⁶⁺	5p ⁶	0,6

Une fois le nombre de charge de l'ion B est déterminé, le nombre d'électrons d restant est déterminé à partir de la configuration atomique électronique (Table 2.3). Par exemple, pour le SrTiO₃, nous avons Sr⁺² et O⁻² de sorte que l'ion de titane est Ti⁺⁴. La configuration électronique de l'atome de titane neutre est [Ar] 3d²4s²; pour former Ti⁺⁴, les quatre électrons externes sont retirés en laissant le noyau de l'atome closed-shell [Ar]. Depuis O⁻² à la configuration [Ne], tous les ions de SrTiO₃ ont des configurations closed-shell. La configuration électronique de W est [Xe] 5d⁴6s². Ainsi, en WO₃, les ions W⁺⁶ ont une closed-shell [Xe]; cependant pour la NaWO₃, l'ion W⁺⁵ a une configuration de d¹. Les configurations

électroniques des ions de métaux de transition correspondants sont données dans le **Tableau II.3**.

Selon le modèle ionique, lorsque tous les ions ont des configurations closed-shell, le matériau est un isolant. Si l'ion B conserve les électrons d , alors la pérovskite peut être un conducteur en fonction d'autres facteurs à discuter. A partir du modèle ionique, d'autres effets importants déterminant les propriétés électroniques peuvent être ajoutés. L'effet électrostatique le plus important est le potentiel de Madelung. Les ions A et B sont entourés par des ions d'oxygène chargés négativement. Les électrons en orbite autour de ces ions éprouvent donc un potentiel électrostatique répulsif de Madelung. Par contre, les électrons en orbite des ions d'oxygène sont entourés par des cations chargés positivement, et ils subissent un potentiel de Madelung attractif. Les constantes de Madelung sont définies comme des potentiels électrostatiques aux différents sites du réseau avec les autres ions par exemple, le potentiel de Madelung de site B situé à \vec{R}_B^0 est :

$$V_M(\vec{R}_B^0) = \sum_{\vec{R}_O} \frac{e^2 |q_O|}{|\vec{R}_B^0 - \vec{R}_O|} - \sum_{\vec{R}_A} \frac{e^2 |q_A|}{|\vec{R}_B^0 - \vec{R}_A|} - \sum_{\vec{R}_B} \frac{e^2 |q_B|}{|\vec{R}_B^0 - \vec{R}_B|} \quad (2.1)$$

Dans (2.1), q_O , q_A , et q_B sont les charges de l'oxygène O, l'ion A et l'ion B, respectivement, et \vec{R}_O , \vec{R}_A et \vec{R}_B sont les vecteurs pour les sites du réseau correspondant. Les constantes de potentiels de Madelung sont très grandes pour les pérovskites en raison des grandes charges ioniques. Les potentiels de Madelung typiques sont de 30-50 eV pour le site B. Pour le composé pérovskite $A^{+2}B^{+4}O_3^{-2}$, les potentiels de Madelung des sites ioniques ^[44] sont:

$$V_M(B) = +45.6\text{eV}, \quad V_M(A) = +19.9.6\text{eV}, \quad \text{et } V_M(O) = -23.8.6\text{eV}.$$

La stabilité de la structure pérovskite est due en grande partie aux énergies associées avec les potentiels de Madelung. Le potentiel attractif sur les sites d'oxygène permet de lier une paire d'électrons d'ions d'oxygène. En effet, le potentiel du site ajoute à l'affinité électronique de l'ion d'oxygène. O^{-2} est stable dans le réseau à cause de l'emplacement potentiel attractif de Madelung. L'électron d est lié à un ion Ti^{+4} avec une énergie d'ionisation de -43 eV.

Ainsi, on voit que les potentiels de Madelung sont responsables des configurations ioniques. Une orbitale centrée sur un ion présente une dimension radiale limitée, de telle sorte qu'un électron orbital dans un tel échantillon verrait le champ électrostatique sur une distance comparable au rayon ionique. Afin de déterminer l'effet complet du champ électrostatique sur l'état des électrons, nous avons besoin de connaître le comportement du champ en fonction de la position à proximité de chaque site d'ions, tels que :

$$\left\{ \begin{array}{l} V(\vec{r}) = -\frac{e^2|q_B|}{|\vec{r} - \vec{R}_B^0|} + V_{es}(\vec{r}), \\ V_M(\vec{R}_B^0) = -\sum_{\vec{R}_0 \neq \vec{R}_B^0} \frac{e^2|q_B|}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} - \sum_{\vec{R}_A} \frac{e^2|q_A|}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \sum_{\vec{R}_0} \frac{e^2|q_0|}{|\vec{r} - \vec{R}_0|} \end{array} \right\} \quad (2.2)$$

Le potentiel près de \vec{R}_B^0 peut être trouvé en élargissant $V_{es}(\vec{r})$ en termes d'harmoniques sphériques centrées à \vec{R}_B^0 . Le potentiel $V_{es}(\vec{r})$ prend alors la forme d'une expansion multipolaire électrique. Le terme "monopole" est juste le site potentiel de Madelung ; Ainsi, comme nous l'avons décrit, le site potentiel de Madelung produit un changement dans l'énergie d'un électron localisé sur le site.

Le multipolaire (dipôle, quadripolaire, etc.) crée un champ électrostatique (avec la symétrie de groupe ponctuel du site) qui conduit à une levée des dégénérescences orbitales. L'effet du champ électrostatique cubique sur le site de l'ion B est de diviser les cinq états d dégénérés en deux groupes, comme indiqué dans la **Figure II.6 (c)**. Le groupe e_g est par exemple doublement dégénéré correspondant aux orbitales d ayant des fonctions d'onde à symétrie angulaire $\frac{x^2-y^2}{r^2}$ et $\frac{3z^2-r^2}{r^2}$. Le groupe triple dégénéré t_{2g} correspond aux états xy/r^2 , xz/r^2 et yz/r^2 .

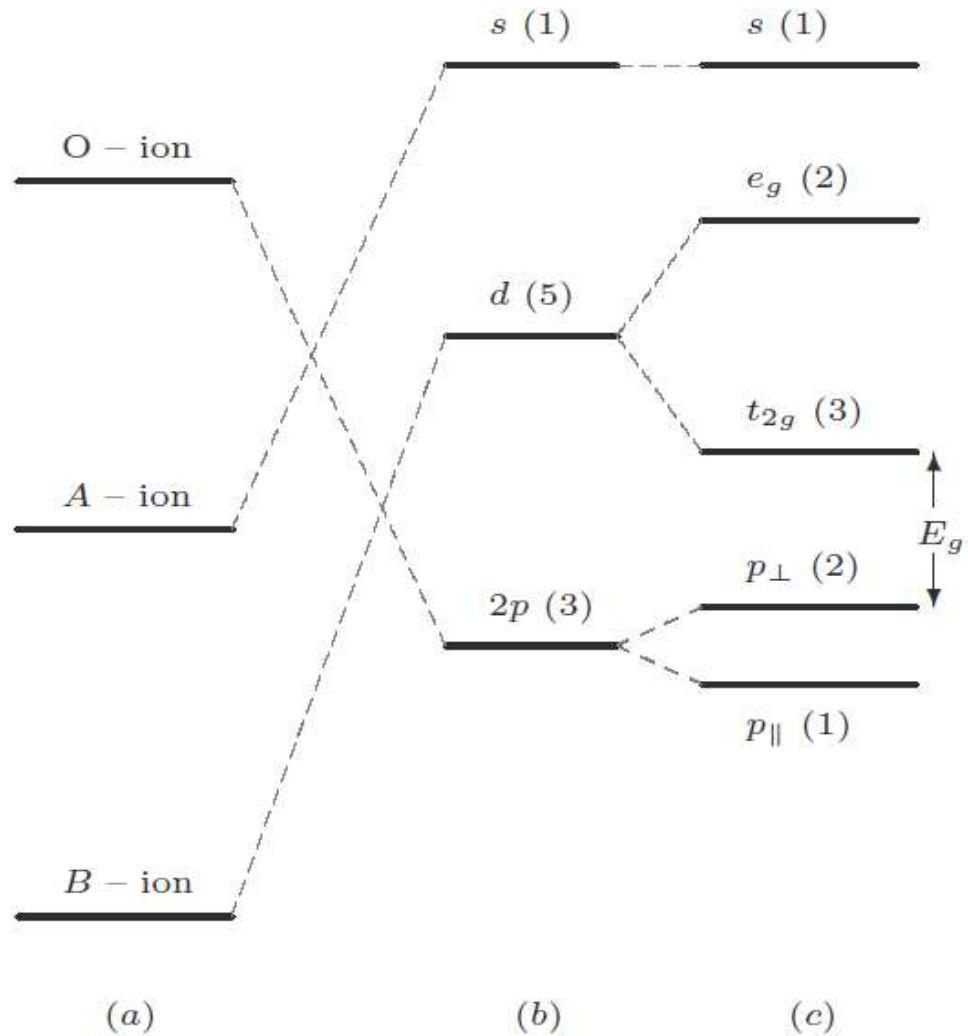


Figure II-6. Effet des potentiels électrostatiques sur les états d'ions: (a) ions libres, (b) potentiels de Madelung, et (c) dédoublements électrostatiques.

Les états $2p$ de l'oxygène sont divisés par le champ électrostatique axial en un niveau doublement dégénéré désigné par P_{\perp} , et un état P_{\parallel} non dégénéré. La notation P_{\perp} et P_{\parallel} réfère aux orbitales $2p$ orientées perpendiculairement et parallèlement à l'axe BO, respectivement.

L'état inoccupé plus bas de l'ion A est un sous état s . Son énergie est déplacée par le monopôle (potentiel de Madelung), mais pas affectée par les autres termes multipolaires, car il est une fonction spatialement non dégénérée à symétrie sphérique sur un site de symétrie cubique.

Le niveau particulier de la **Figure II-6** peut être compris en considérant l'orientation des orbitales par rapport aux distributions de charge sur les ions voisins. Les orbitales e_g ont

des lobes dirigés le long de l'axe BO et directement dans les nuages de charges négatives des ions d'oxygène. Les orbitales t_{2g} ont des lobes qui pointent perpendiculairement à l'axe BO entre les ions négatifs d'oxygène. En conséquence, les états d subissent une plus grande répulsion que les états t_{2g} , et par conséquent se situent à un niveau supérieur. Un raisonnement similaire suggère que les états $P_{||}$ se situent en dessous des états P_{\perp} quand il est noté que les noyaux d'ions B apparaissent comme centres chargés positivement. Dans les pérovskites telles que le SrTiO_3 isolant, les états p sont complètement remplis et tous les états d sont complètement vides. La différence d'énergie, E_g , entre la t_{2g} et les P_{\perp} est approximativement égale à la largeur de la bande interdite. Les matériaux métalliques et semi-conducteurs ont des états d partiellement remplis. NaWO_3 ou ReO_3 ont un seul électron dans un état t_{2g} .

Dans la plupart des cas, les bandes d'énergie des états s de l'ion A sont à des énergies beaucoup plus élevées que les bandes de valence et de conduction de la pérovskite, et donc ces bandes sont inoccupées. Il en résulte que les états s de l'ion A ne jouent aucun rôle pour déterminer les propriétés électroniques. Cela ne veut pas dire que l'ion A est sans importance. Les potentiels électrostatiques des ions A ont une forte influence sur l'énergie des bandes de p - d de valence et de conduction. En outre, la taille de l'ion A est un facteur important pour déterminer si la structure cristalline est déformée à partir de la forme cubique idéale. Néanmoins, compte tenu d'une structure de pérovskite particulière et des potentiels électrostatiques efficaces agissant sur les sites B et O, les orbitales d'un ion peuvent généralement être omises de calculs de structure électronique. Cela conduit à une simplification conceptuelle majeure parce que les propriétés électroniques des pérovskites peuvent être considérées comme résultant uniquement de la partie BO_3 de la structure d' ABO_3 . Ceci implique, par exemple, que les structures électroniques de BaTiO_3 et SrTiO_3 devraient être essentiellement les mêmes.

Selon le même raisonnement, la structure électronique de Na_xWO_3 devrait être indépendante de x . Cela ne signifie pas que les propriétés sont les mêmes, mais que seulement les états électroniques disponibles sont ainsi. De toute évidence, les propriétés de WO_3 sont complètement différentes de celles de NaWO_3 ; celui-ci est un métal tandis que le premier est un isolant. Toutefois, en première approximation, le seul effet du sodium est de donner des électrons qui occupent les états t_{2g} de l'ion de tungstène.

II.6 La structure cristalline des pérovskites $RGaO_3$

Les pérovskites Gallates de terres rares du type $RGaO_3$ attirent l'intérêt des scientifiques depuis longtemps. Les premières tentatives pour étudier la structure cristalline de ces composés ont commencé dans les travaux pionniers au début de 1950 (Moeller et King; Ruggiero et Ferro) ^[45,46]. En raison de la distorsion relativement faible de la structure cubique, ces pérovskites ont été considérées comme «idéales». Quelques années plus tard, Geller ^[47] a découvert un nouveau type de pérovskite orthorhombique déformée avec la structure gadolinium ferrite, et l'attribue à des structures cristallines de $RGaO_3$ ($R = La, Pr$ et Nd) (Geller ^[48]). Marezio et *al.* ^[49] ont montré que la structure $GdFeO_3$ est intrinsèque à l'ensemble de la série des pérovskites orthogallates. Les paramètres de maille pour tous les pérovskites $RGaO_3$, à l'exception du Cérium, de Prométhium et d'Yttrium, ont été calculés et analysés en fonction du numéro atomique de l'élément R . Les auteurs révèlent que les paramètres de maille a et c diminuent faiblement pour la série de terres rares La-Lu, tandis que le paramètre b passe par un maximum situé à Gd et Tb. Il a été suggéré que le comportement anormal des paramètres b peut être expliqué par la variation de l'indice de coordination du cation R . Un comportement similaire des paramètres de maille de la série de pérovskites $RGaO_3$ a été observé par Geller et *al.* ^[50]. Cette dernière structure, résolue à partir de données individuelles de diffraction du cristal, est rapportée par Guitel et *al.* ^[51]. Il est nécessaire de noter que le jumelage prononcé, généralement observé dans les cristaux $RGaO_3$, provoque de graves problèmes dans les études uniques de diffraction de cristal de ces matériaux. Par conséquent, la majorité des études structurales de ces pérovskites sont effectuées en utilisant des techniques de diffraction de poudre.

A température ambiante, tous les $RGaO_3$ possèdent un ordre paramagnétique et un ordre magnétique à des températures inférieures à 4 K. Les études structurales de l'ordre magnétique ont été effectuées uniquement pour le néodyme gallate au-dessous de 1K (Marti et *al.*) ^[52-55], et ont été trouvées plutôt typiques pour d'autres structures magnétiques compatibles avec la symétrie $Pbnm$ (Bertaut) ^[53].

Dans la présente section, des données structurales des composés $RGaO_3$ disponibles dans la littérature sont présentées pour une meilleure compréhension de la structure cristalline de ces matériaux.

II.6.1 Gallate de lanthane LaGaO₃

Les premiers résultats sur la formation de pérovskite LaGaO₃ et sa structure cubique avaient été rapportés par Moeller et King et Ruggiero et Ferro [45, 46]. Juste après, Geller [48] a trouvé la déformation de la structure orthorhombique LaGaO₃ est similaire à celle observée dans GdFeO₃. Les auteurs ont également décrit une transformation de phase de l'orthorhombique au rhomboédrique à 1173 K. Cependant, d'autres études sur le comportement thermique de LaGaO₃ révèle que cette transition se produit à des températures beaucoup plus basses 420 K (Miyazawa; OBryan et *al.*; Berkstresser et *al.*; Kobayashi et *al.*) [54-57]. OBryan et *al.* [54] ont constaté une transformation de phase de second ordre à 1450 K dans LaGaO₃, mais cette observation n'a pas été confirmée par d'autres auteurs. A température ambiante et à température élevée, la modification de la structure LaGaO₃ a été affinée par Wang et *al.* [58] en utilisant les données de rayons X sur la poudre. Les auteurs ont montré qu'à température ambiante, LaGaO₃ possède le groupe spatial Pbnm et que sa modification à haute température appartient au groupe spatial centrosymétrique R $\bar{3}$ c. En se basant sur des études de diffraction des rayons X d'une plaque cristalline unique de LaGaO₃, Morozov et *al.* [59, 60] ont conclu que sa structure à température ambiante n'est pas orthorhombique. Cependant, la suggestion de l'auteur d'une structure triclinique de LaAlO₃ n'a pas été confirmée. La structure qui a été conclue repose sur l'observation des lamelles doubles avec les plans de composition {100} et {010}, qui ont été trouvés dans LaAlO₃. Selon les considérations de la théorie de groupe effectuées par Savytskii [61], les domaines anti phase dans les cristaux du type GdFeO₃ sont possibles seulement dans les plans cristallographiques (100) et (010). Ce qui a été également trouvé en utilisant des méthodes de rayons X dans CaTiO₃ (Arakcheeva et *al.*) [62]. Des enquêtes structurales récentes de LaGaO₃ effectuées par différents groupes de recherche ont clairement montré que la structure LaGaO₃ à température ambiante appartient au type de GdFeO₃ orthorhombique (Marti et *al.* [63, 64]; Sanjuan et *al.* [65]; Slater et *al.* [66, 67]; Howard et Kennedy [68]; Vasylechko et *al.* [69, 70]; Lerchet *al.* [71]; Kajitani et *al.* [72]). Il convient de noter que des différents rapports de paramètres de maille sont rapportés dans la littérature pour le LaGaO₃ orthorhombique.

Geller [48] dans ses premiers travaux a mentionné les paramètres de maille : $a = 5.49\text{\AA}$, $b = 5.524\text{\AA}$, $c = 7.787\text{\AA}$ où $a < b$. Ces résultats ont été acceptés pour LaGaO₃ dans de nombreuses publications (Mizuno et *al.* [73], Giess et *al.* [74], OBryan et *al.* [55], Kobayashi et *al.* [57], Wang et *al.* [58], Morozov et *al.* [60], Utke et *al.* [75]). Des autres paramètres de maille orthorhombique

du LaGaO_3 , $a=5.526\text{\AA}$, $b=5.473\text{\AA}$, $c=7.767\text{\AA}$, où $A > B$ ont été signalés par Marezio et *al.* [49] et d'autres (Geller et *al.* [50]; Marti et *al.* [58], 1996 [64]). Afin de clarifier la situation, Vasylechko et *al.* [69] ont effectué une recherche par la méthode de Rietveld de la structure LaGaO_3 en utilisant les modèles rapportés par Wang et *al.* [58] et Marti et *al.* [63]. Ils diffèrent essentiellement par le rapport entre a et b , où $a < b$ ou $a > b$. Il a été montré que l'affinement de la structure lors de l'utilisation des paramètres $a > b$ de cellule donne un meilleur ajustement des profils observés. Plus tard, des études sur LaGaO_3 en utilisant la technique à haute résolution du poudre du synchrotron ont été réalisés (Vasylechko et *al.* [76], Savytskii et *al.* [77]).

II.6.2 Le système LaGaO_3 - RGaO_3 ($R=\text{Ce-Gd}$)

La substitution du lanthane par d'autres éléments de terres rares dans les solutions solides $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{GaO}_3$ entraîne une diminution systématique du volume de la maille élémentaire provoquée par la diminution du rayon ionique de terres rares (la contraction des lanthanides). Le rapport entre les paramètres de maille varie dans les pérovskites RGaO_3 de $a > c > b$ dans LaGaO_3 à $a > b > c$ dans CeGaO_3 et $b > c > a$ dans d'autres gallates de terres rares, RGaO_3 . Par conséquent, dans les solutions solides de $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{GaO}_3$, les paramètres de maille a et c baissent avec l'augmentation de R , tandis que le paramètre b reste presque constant (**Figure II.7**).

La caractéristique de la structure cristalline de solution solide existant dans le système pseudo binaire LaGaO_3 - RGaO_3 est la présence de quatre régions différentes en relation avec des paramètres de réseau a , b et c . Pour certaines solutions solides $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{GaO}_3$, presque les mêmes paramètres de maille ont été observés à certaines compositions (**Figure II.7**). Les mailles élémentaires unitaires sont très proches des tétragonale ou cubique, mais les structures cristallines sont orthorhombiques. La méthode expérimentale (High Résolution neutron Powder Diffraction, HRPD) conduit à la résolution de très faible fractionnement des réflexions de Bragg confirmant des distorsions orthorhombiques dans ces composés (Vasylechko et *al.* [78, 79]). La relation entre la distance interatomique et la concentration dans les composés $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{GaO}_3$ montre une augmentation systématique de la déformation de la structure lorsque x augmente entre LaGaO_3 et RGaO_3 ; dans les pérovskites, la substitution de l'atome de lanthanides par d'autres cations de terres rares conduit à une transformation de phase $\text{Pbnm-R}3\text{c}$, de 420 K dans le gallate de lanthane vers des températures plus élevées.

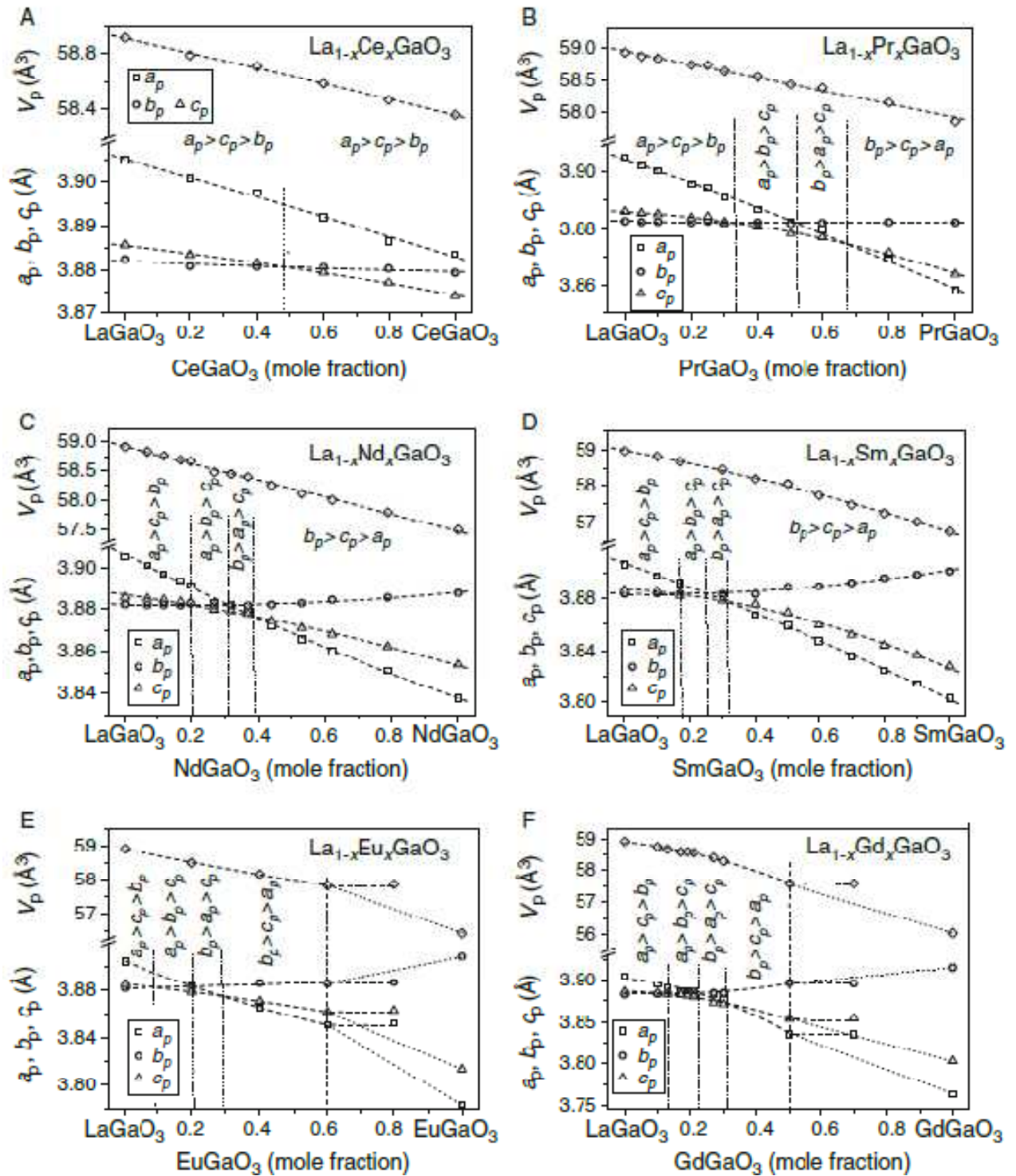


Figure II-7. La fraction molaire en fonction des paramètres de maille des composées $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{GaO}_3$,

($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) solutions solides [78].

Les températures de transition dans $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{GaO}_3$ augmentent de façon linéaire avec la concentration du cation R , par exemple, 1% de substitution de La par Ce, Pr, Nd, Sm ou Gd

60 | Les pérovskites

augmente la température de la transformation $Pbnm-R\bar{3}c$ de 8, 14, 21, 27, et 38 K, respectivement (Vasylechko et *al.* ^[78], Vasylechko ^[80]).

Bibliographies

- [1] A. F. Wels, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1962).
- [2] R. Ward, *Mixed Metal Oxides*, Clarendon Press, Oxford (1966).
- [3] R. H. Mitchell, *Perovskites Modern and Ancient* (2002) Almaz Press Inc, Ontario, Canada.
- [4] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elementer VII. Skriffter Notske Videnskarps Akademi Klasse I. Matematisk, Naturevidenskaplig Klasse* (1926), Oslo.
- [5] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, *Phys. Rev. B.* **68** (2003) 144431.
- [6] N. W. Thomas, *Acta Cryst. B.* **54** (1989) 337.
- [7] J. Hutton, R. J. Nelmes, *Acta. Cryst. A.* **37** (1981) 916.
- [8] M. Tegze, G. Faigel, *Nature.* **380** (1996)49.
- [9] P. M. Woodward, *Acta. Cryst. B.* **53** (1997) 32.
- [10] F.S. Galasso, *Perovskites and High TcS uperconductors* (1990) Gordon & Breach Science Pubs, New York, USA.
- [11] A. Glazer, *Acta Cryst. B.* **28** (1972) 3384.
- [12] A. Glazer, *Acta Cryst. A.* **31** (1975) 756.
- [13] H.D. Megaw, *Crystal structures: A working approach* (1973) W. B. Saunders Co, Philadelphia, PA, USA.
- [14] K. S. Aleksandrov, *Ferroelectrics.* **14** (1976) 801.
- [15] N. W. Thomas, *Acta. Cryst. B.* **52** (1996) 16.
- [16] N. W. Thomas, *Acta Cryst. B.* **52** (1996) 939.
- [17] N. W. Thomas and A. Beitollahi, *Acta Cryst. B.* **50** (1994) 549.
- [18] P. M. Woodward, *Acta Cryst. B.* **53** (1997) 44.
- [19] K. Leinenweber , J. Parise, *J. Solid State Chem.* **114** (1995) 1235.
- [20] P. C. Burns, F. C. Hawthone, A. M. Hofmeister, S. Moret, *Phy. Chem. Minerals.* **23** (1996) 141-150.
- [21] V. Kaiser, M. Otto, F. Binder, F. Babel, *Zetschrifte für Anorganische und Allgemeine Chemie.* **585** (1990) 93.
- [22] P. Norby, I. G. Krogh Andersen, E. Krogh Andersen, *J. Solid. State. Chem.* **119** (1995) 191.
- [23] H. D. Megaw, *Nature.* **155** (1945) 484.
- [24] H. D. Megaw, *Proc. Roy. Soc. A.* **189** (1947) 261.
- [25] R. J. Nelmes , W. F. Kuhs, *Solid State Commun.* **54**(1985) 721.
- [26] C. J. Howard , H. T. Stokes, *Acta. Cryst. B.* **54** (1998) 782.

- [27] L. Katz, R. Ward, «Structure Relations in Mixed Metal Oxides», *Inorganic Chemistry*. **3** (1964) 205.
- [28] G. M. Meyer, R. J. Nelmes, H. Hutton, *Ferroelectrics*. **21** (1978) 461.
- [29] B. L. Chamberland, J. B. Anderson, *J. Solid State Chem.* **39** (1981) 114.
- [30] P. C. Donohue, L. Katz, R. Ward, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 306.
- [31] S. Stolen, E. Bakken, C. E. Mohn, «Oxygen-deficient perovskites: linking structure, energetics and ion transport», *Physical Chemistry Chemical Physics*. **8** (2006) 429.
- [32] G. R. Levi, G. Natta, *Atti .Accad. Lincei*. **2** (1925) 39.
- [33] J. Junquera, P. Ghosez, *Nature*. **422** (2003) 506.
- [34] C. Bedoya, Ch. Muller, J. L. Baudour, V. Madigou, M. Anne, M. Roubin, Materials science and engineering. *Solid State Materials for advanced technology. B.* **75** (2000) 43.
- [35] A. N. Petrov, V. A. Cherepanov, A. Yu.Zuev, *Russ. J. Phys. Chem.***61** (1987) 326.
- [36] MF.Lii,SL.Ku,Solid State Communications.**64** (1987) 339341.
- [37] Z. Wang, S. Jiang, G. Li, M. Xi, T. Li, *Ceramics International*. **33** (2007) 1105.
- [38] A. N. Shirsat, K. N. G. Kaimal, S. R. Bharadwaj, D. Das, *Journal of Solid State Chemistry*. **177** (2004) 2007.
- [39] S.Garcia-Martin,A.Morata,E.Moran and M.A.Alario-Franco,Acta Cryst, A **59** (2000) 146.
- [40] S. Raj, D. Hashimoto, H. Matsui, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, S. Ray, A. Chakraborty, D. D. Sarma, P. Mahadevan, S. Oishi, W. H. McCarroll, M. Greenblatt,*J.Magn. Mater.* **310** (2007) 231.
- [41] J. Hu, Guang-jie Shao, P. Guo, X-J.Qin , Guang-zhong Xing.**18** (2008) 351.
- [42] A. N. Petrov, V. A. Cherepanov, A. Yu.Zuev, *Russ. J. Phys. Chem.* **61** (1987) 326.
- [43] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A*.**32** (1976) 751.
- [44] E. A. Kraut, T. Wolfram, W. E. Hall, *Phys. Rev. B*. **6** (1972) 1499.
- [45] T. Moeller, G. L.King, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 6060.
- [46] A. Ruggiero, R. Ferro, Attidella Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, *Matematiche Naturali: Rendiconti*. **8** (1954) 48.
- [47] S. Geller, V. B. Bala, *Acta Crystallogr.* **9** (1956) 1019.
- [48] S. Geller, *Acta Crystallogr.***10** (1957) 243.
- [49] M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 1337.
- [50] S. Geller, P. J. Curlander, G. F. Ruse, *Mater. Res. Bull.* **9** (1974) 637.
- [51] J. C. Guitel, M. Marezio, J. Mareschal, *Mater. Res. Bull.* **11** (1976) 739.

- [52] W. Marti, M. Medarde, S. Rozenkranz, P. Fischer, A. Furrer, C. Klemenz, *Phys. Rev. B.* **52** (1995) 4275.
- [53] C. D. J. Cryst. Growth. **109** (1991) 457. F. Bertaut, *Acta Crystallogr. A.* **24** (1968) 217.
- [54] S. Miyazawa, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 2230.
- [55] H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher, G. W. Berkstresser, C. D. Brandle, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 183.
- [56] G. W. Berkstresser, A. J. Valentino, C. D. Brandle, *J. Cryst. Growth.* **109** (1991) 457.
- [57] J. Kobayashi, Y. Tazoh, M. Sasaura, S. Miyazawa, *J. Mater. Res.* **6** (1991) 97.
- [58] Y. Wang, X. Liu, G. D. Yao, R. C. Liebermann, M. Dudley, *Mater. Sci. Eng. A.* **132** (1991) 13.
- [59] A. N. Morozov, O. Ya. Morozova, N. M. Ponomarev, *Crystallogr. Rep. A.* **38** (1993) 149.
- [60] A. N. Morozov, O. Ya. Morozova, K. Ya. Glukhov, *Crystallogr. Rep. B.* **38** (1993) 160.
- [61] D. I. Savytskii, S. B. Ubizskii, L. O. Vasylechko, I. M. Syvorotka, A. O. Matkovskii, *Acta Phys. Pol. A.* **92** (1997) 231.
- [62] A. V. Arakcheeva, D. Yu. Pushcharovskii, V. M. Gekimyants, V. A. Popov, G. U. Lubman. *Crystallogr. Rep.* **42** (1997) 46.
- [63] W. Marti, P. Fischer, F. Altorfer, H. J. Scheel, M. Tadin, *J. Phys: Condens. Matter.* **6** (1994) 127.
- [64] W. Marti, P. Fischer, J. Schefer, F. Kubel, *Z. Kristallogr.* **221** (1996) 891.
- [65] M. L. Sanjuan, V. M. Orera, R. I. Merini, J. Blasco, *J. Phys: Condens. Matter.* **10** (1998) 11687.
- [66] P. R. Slater, J. T. S. Irvine, T. Ishihara, Y. Takita, *J. Solid State Chem. A.* **139** (1998) 135.
- [67] P. R. Slater, J. T. S. Irvine, T. Ishihara, Y. Takita, *Solid State Ionics. B.* **107** (1998) 319.
- [68] C. J. Howard, B. J. Kennedy, *J. Phys: Condens. Matter,* **11** (1999) 3229.
- [69] L. Vasylechko, A. Matkovskii, D. Savytskii, A. Suchocki, F. Wallrafen, *J. Alloys Compd. A.* **292** (1999) 57.
- [70] L. Vasylechko, A. Matkovskii, A. Suchocki, D. Savytskii, I. Syvorotka, *J. Alloys Compd. B.* **286** (1999) 213.
- [71] M. Lerch, H. Boysen, T. Hansen, *J. Phys. Chem. Solids,* **62** (2001) 445.
- [72] M. Kajitani, M. Matsuda, A. Hoshikawa, S. Harjo, T. Kamiyama, T. Ishigaki, F. Izumi, M. Miyake, *Chem. Mater.* **17** (2005) 4235.
- [73] M. Mizuno, T. Yamada, Yogiokaishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **93** (1985) 686.

- [74] E. A. Giess, R. L. Sandstrom, W. J. Gallacher, A. Gupta, S. L. Shinde, R. F. Cook, E. I. Cooper, E. J. M. O'Sullivan, J. M. Roldan, A. P. Segmuller, J. Angilello, *IBM J. Res. Dev.* **34** (1990) 916.
- [75] I. Utke, C. Klemenz, H. J. Sheel, P. Nuesch, *J. Cryst. Growth.* **174** (1997) 813.
- [76] L. Vasylechko, R. Niewa, A. Senyshyn, Ye. Pivak, D. Savytskii, M. Knapp, C. Baetz, HASYLAB. *Ann. Rep. A*, **1** (2002) 223.
- [77] D. Savytskii, L. Vasylechko, A. Senyshyn, A. Matkovskii, C. Baetz, M. L. Sanjuan, U. Bismayer, M. Berkowski, *Phys. Rev. B.* **68** (2003) 024101.
- [78] L. Vasylechko, R. Niewa, H. Borrmann, M. Knapp, D. Savytskii, A. Matkovskii, U. Bismayer, M. Berkowski, *Solid State Ionics. A.* **143** (2001) 219.
- [79] L. Vasylechko, D. Savytskii, A. Matkovskii, M. Berkowski, M. Knapp, U. Bismayer, *J. Alloys. Compd. B.* **328** (2001) 264.
- [80] L. Vasylechko, Ye. Pivak, A. Senyshyn, D. Savytskii, M. Berkowski, H. Borrmann, M. Knapp, C. Paulmann, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 270.

Résultats & discussions

III. Résultats & discussions

III.1. Détails de calculs

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs scalaires relativistes des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des pérovskites $RGaO_3$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, \text{ et } Pm$), en utilisant le code Wien2k^[1], qui est une application directe de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées de potentiel total $FP-LAPW$ ^[2]. L'énergie d'échange et de corrélation est traitée par deux approximations : l'approximation de la densité locale de spin (LSDA)^[3] et l'approximation de $LSDA+U$ ^[4]. Cette approximation diffère de la première par une correction de type Hubbard qui tient compte la forte corrélation des électrons des couches $4f$ des ions de terres rares. L'effet de l'interaction spin-orbite ($LSDA+U+SO$) est également examiné dans cette étude.

Les fonctions de base sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin) et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Les différents paramètres d'entrés utilisés dans ces calculs (les RMTs, les point- k , $R_{MT} * K_{MAX} \dots$) sont listés dans le **Tableau III-1**. Les paramètres de réseaux, les modules de compressibilité et leurs premières dérivées sont calculés par ajustement de la courbe du volume en fonction de l'énergie, en utilisant l'équation de Murnaghan^[5].

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B'}$$

qui doit être ajustée aux points $E_{tot}(a)$, où B et B' sont : le module de compressibilité et sa première dérivée, respectivement.

B est donné par l'équation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

Et B' est déterminé par :

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

V_0 : est le volume d'équilibre à l'état fondamental.

Tableau III-1. Les différents paramètres structuraux utilisés dans nos calculs.

Structural					
LaGaO₃			CeGaO₃		
	----- OrthorombiquePnma -----			----- OrthorombiquePnma -----	
RMT	La=2.5,Ga=1.95,O=1.6		RMT	Ce=2.5,Ga=1.95,O=1.6	
K-points	27		K-points	27	
Rmt* Kmax	7		Rmt* Kmax	7	
StabilitéMagnétique					
LaGaO₃			CeGaO₃		
	----- NM et FM -----			----- NM et FM -----	
RMT	La=2.5,Ga=1.95,O=1.5		RMT	Ce=2.5,Ga=1.95,O=1.5	
K-points	27		K-points	27	
Rmt* Kmax	7		Rmt* Kmax	7	
	AFM			AFM	
	----- AFM-I AFM-IIAFM-II -----			----- AFM-I AFM-II AFM-III -----	
RMT	La=2.7,Ga=1.95,O=1.6		RMT	Ce=2.7,Ga=1.95,O=1.6	
K-points	26		K-points	26	
Rmt* Kmax	7		Rmt* Kmax	7	
PropriétésElectroniques					
LaGaO₃			CeGaO₃		
	----- EtatMagnétique Stable FM -----			----- EtatMagnétique Stable FM -----	
RMT	La=2.5,Ga=1.95,O=1.5		RMT	Ce=2.5, Ga=1.95,O=1.5	
K-points	27		K-points	27	
Rmt* Kmax	7		Rmt* Kmax	7	
Conf. Elect.	La: [Kr] 4d ¹⁰ / 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ Ga: [Ne] 3d ¹⁰ / 4s ² 4p ¹ O: 1s ² /2s ² 2p ³		Conf. Elect.	Ce: [Kr] 4d ¹⁰ / 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ¹ Ga: [Ne] 3d ¹⁰ / 4s ² 4p ¹ O: 1s ² /2s ² 2p ³	

Structural							
PrGaO₃				NdGaO₃			
	----- OrthorombiquePnma -----				----- OrthorombiquePnma -----		
RMT	Pr=2.5,Ga=1.95,O=1.6			RMT	Nd=2.5,Ga=2,O=1.6		
K-points	36			K-points	36		
Rmt* Kmax	7			Rmt* Kmax	7		
StabilitéMagnétique							
PrGaO₃				NdGaO₃			
	----- NM et FM -----				----- NM et FM -----		
RMT	Pr=2.5,Ga=1.95,O=1.6			RMT	Nd=2.5, Ga=2,O=1.6		
K-points	36			K-points	36		
Rmt* Kmax	7			Rmt* Kmax	7		
	AFM				AFM		
	----- AFM-I -----	AF M-II	AFM-III		----- AFM-I -----	AF M-II	AFM-III
RMT	Pr=2.7, Ga=1.95,O=1.5			RMT	Nd=2.5,Ga=1.95,O=1.5		
K-points	31			K-points	31		
Rmt* Kmax	7			Rmt* Kmax	7		
PropriétésElectroniques							
PrGaO₃				NdGaO₃			
	----- EtatMagnétique Stable FM -----				----- EtatMagnétique Stable FM -----		
RMT	Pr=2.5,Ga=1.95,O=1.6			RMT	Nd=2.5,Ga=1.95,O=1.6		
K-points	36			K-points	36		
Rmt* Kmax	7			Rmt* Kmax	7		
Conf. Elect.	Pr:	[Kr] 4d ¹⁰ / 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ²		Conf. Elect.	Nd:	[Kr] 4d ¹⁰ / 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ³	
	Ga:	[Ne] 3d ¹⁰ / 4s ² 4p ¹			Ga:	[Ne] 3d ¹⁰ / 4s ² 4p ¹	
	O:	1s ² /2s ² 2p ³			O:	1s ² /2s ² 2p ³	

PmGaO₃	
OrthorhombiquePnma	
RMT	Pm=2.5,Ga=1.95,O=1.6
K-points	36
Rmt* Kmax	7
PmGaO₃	
NM et FM	
RMT	Pm=2.5, Ga=1.95,O=1.6
K-points	36
Rmt* Kmax	7
AFM	
AFM-I AFM-II AFM-III	
RMT	Pm=2.7,Ga=1.95,O=1.5
K-points	31
Rmt* Kmax	7
PmGaO₃	
EtatMagnétique Stable FM	
RMT	Pm=2.5,Ga=1.95,O=1.6
K-points	36
Rmt*Kmax	7
Conf. Elect.	Pm: [Kr] 4d ¹⁰ / 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ⁴
	Ga: [Ne] 3d ¹⁰ / 4s ² 4p ¹
	O: 1s ² /2s ² 2p ³

Toutes les pérovskites utilisées dans cette étude se cristallisent dans la structure orthorhombique de groupe d'espace Pnma, qui est illustrée dans la **Figure III-1**.

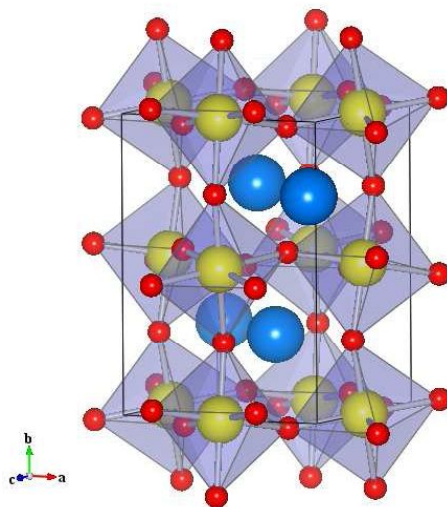


Figure III-1 : Structure cristalline orthorhombique Pnma des pérovskites $RGaO_3$ ($R = La \rightarrow Pm$)

III.2. La stabilité magnétique

Dans cette partie nous allons étudier les configurations magnétiques favorables pour ces systèmes. Pour cela, nous avons préparé quatre configurations de spin possibles et indépendantes pour les pérovskites $RGaO_3$ ($R=Ce \rightarrow Pm$). Les deux types de calcul, avec et sans spin polarisés, sont effectués dans cette étude. La **Figure III-2** montre les configurations magnétiques considérées de la structure orthorhombique avec 20 atomes/cellule unitaire, incluant : L'état ferromagnétique(FM), et les phases antiferromagnétiques (AFM-I, AFM-II et AFM-III) obtenues par la LSDA et LSDA+ U . Notre but consiste à calculer les énergies totales d'équilibre de chaque configuration magnétique avec l'approximation LSDA+ U ($U=0.68$ Ryd) pour établir une comparaison entre les phases NM, FM et AFM.

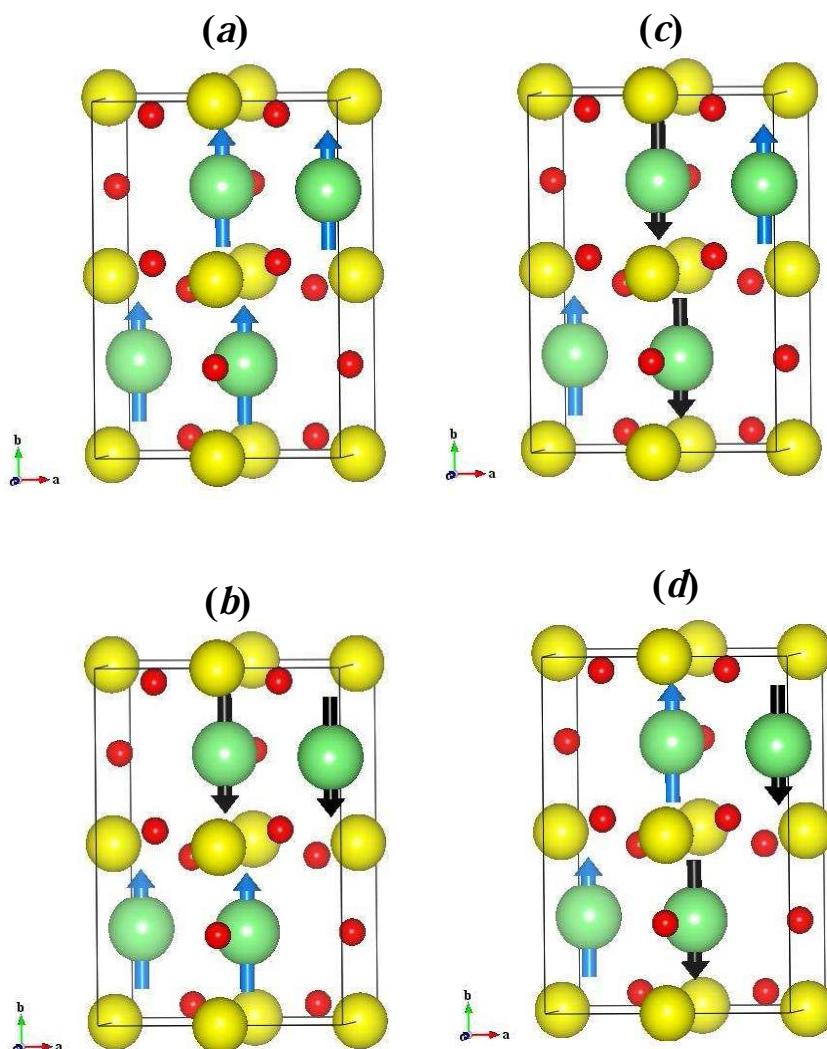
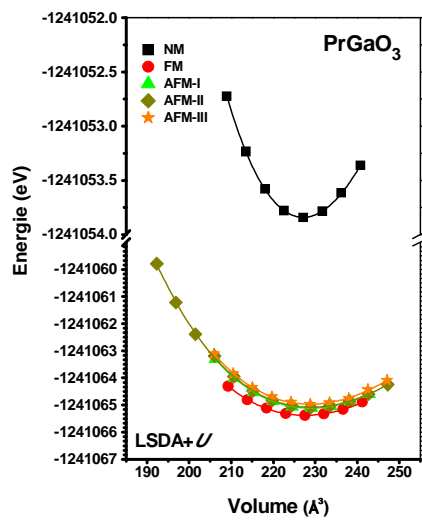
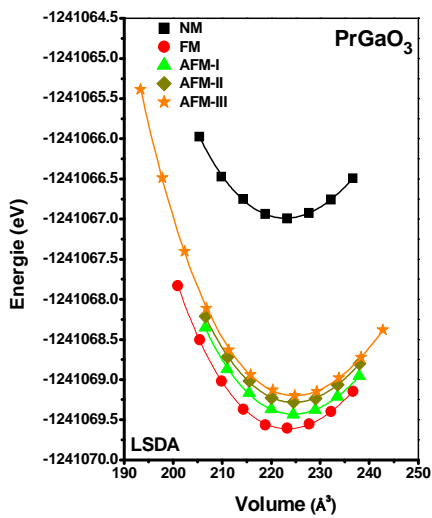
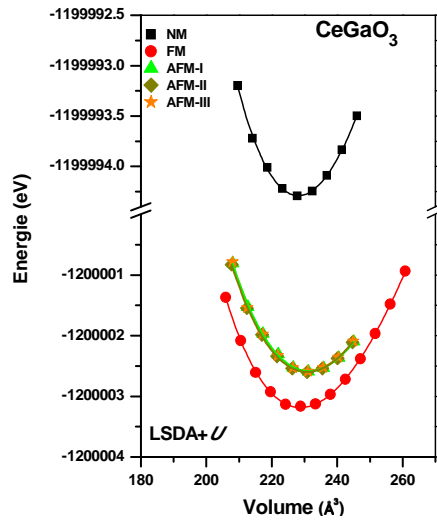
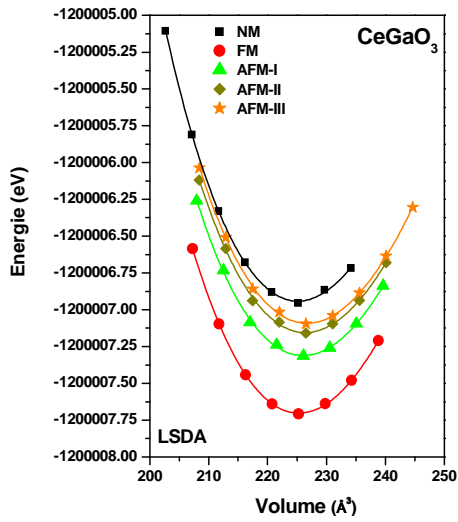
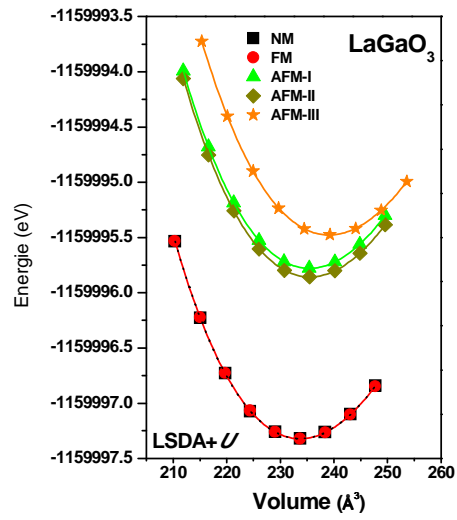
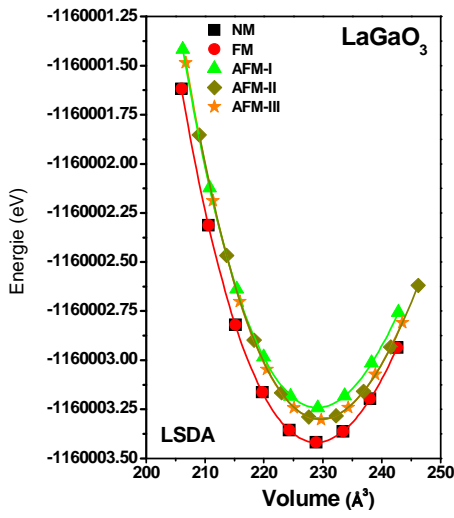


Figure III-2 : Les représentations schématiques de l'arrangement de spin de l'élément terre rare dans les états : (a) FM, (b) AFM-I, (c) AFM-II et (d) AFM-III des composés $RGaO_3$ ($R= Ce \rightarrow Pm$).

En utilisant la structure atomique optimisée, orthorhombique-Pnma des pérovskites $RGaO_3$ ($R=Ce \rightarrow Pm$), l'énergie totale de toutes les configurations magnétiques étudiées, ferromagnétique (FM), et les trois configurations antiferromagnétiques (AFM-I, AFM-II et AFM-III) ont été calculées en fonction des volumes par les deux approximations LSDA et LSDA+ U , tracées et présentées dans la **Figure III-3**. Il résulte que l'état non magnétique (NM) du composé $LaGaO_3$ est plus stable en utilisant l'approche LSDA+ U , puisque les énergies fondamentales des deux phases (avec et sans spin polarisé) sont identiques les quelles sont indiquées par la superposition des deux courbes (Voir **Figure III-3**). Il est connu que les approximations standard telles que la LSDA et la GGA ne puissent pas décrire la forte corrélation entre les électrons $4f$, d'où la nécessité d'inclure l'interaction de coulomb effective $U_{eff}=U-J$. Les résultats obtenus avec les deux approches montrent clairement que la configuration (FM) est la plus stable pour les composés $RGaO_3$ ($R=Ce \rightarrow Pm$). Les résultats des moments magnétiques sont prédictifs.

III. 3. L'effet du potentiel d'Hubbard

La plupart des déficiences constatées de la LSDA sont souvent dues à une surestimation de ses capacités, comme le problème du gap ou les énergies d'excitation, certaines propriétés d'équilibre sont parfois mal reproduites. Les oxydes de métaux de transitions FeO et CoO ^[6] sont prédits métalliques alors qu'ils sont isolants. Le Fer est prédit *cfc* et paramagnétique alors qu'expérimentalement il est *cc* et ferromagnétique ^[7]. La LSDA prédit de fausses limites de dissociation pour un grand nombre de molécules. Cette approximation est impuissante pour décrire ces matériaux fortement corrélés. Il est donc essentiel, pour aller plus loin, que l'approximation de la densité locale doit tenir compte des corrélations dans la bande $4f$. La méthode la mieux adaptée nous a semblé être la LSDA+ U . La prise en compte des corrélations peut sembler grossière dans cette méthode mais elle devrait permettre, dans un premier temps, de voir si une amélioration des différentes propriétés est observée. Une localisation des électrons f doit évidemment augmenter le volume obtenu par la LSDA, mais il est impératif d'examiner également d'autres propriétés fondamentales, comme les propriétés magnétiques pour justifier notre approche. Nous verrons dans le prochain paragraphe les excellentes tendances que donne la LSDA+ U au niveau de ces propriétés. Nous allons examiner la plupart des particularités de ces matériaux sous l'angle des corrélations entre électrons f puis nous verrons comment un traitement de celles-ci par la LSDA+ U permet d'améliorer très nettement les résultats obtenus avec l'approximation de la densité locale.



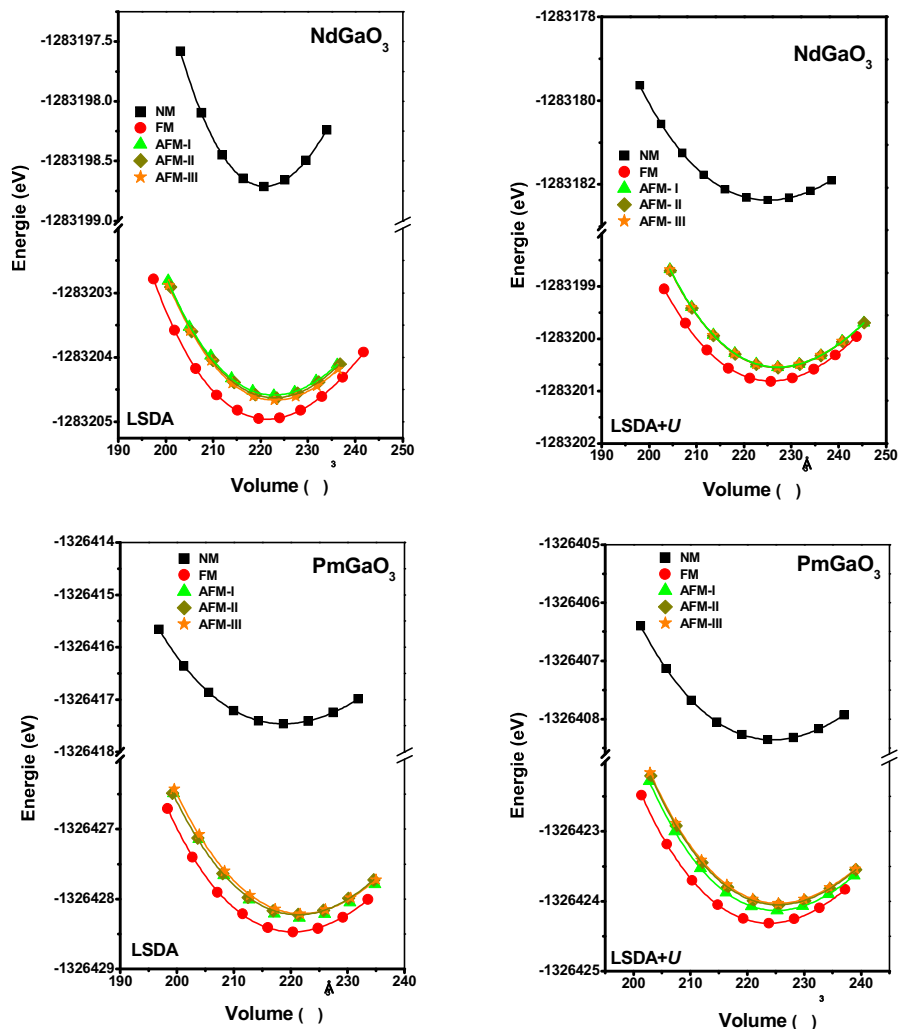


Figure III-3 : Stabilité magnétique du $RGaO_3$ ($R = La \rightarrow Pm$).

III.4. La détermination structurale

La **Figure III-4** présente les paramètres de maille d'équilibre a , b et c calculés par la LSDA et LSDA+ U des pérovskites ferromagnétique orthorhombique $RGaO_3$ ($R=La \rightarrow Pm$). Nos résultats montrent que les calculs LSDA sous-estiment le volume V_0 et surestiment B_0 . A partir de cette figure, la variation des modules de compressibilité en fonction des éléments terres rares présentent un comportement étrange. L'application de la LSDA+ U surestime les paramètres de réseau par rapport aux valeurs obtenues avec la LSDA, cette surestimation est due au potentiel répulsif d'Hubbard U .

On remarque également que le volume diminue le long de la série en allant de La jusqu'au Pm; contrairement au module de compressibilité qui augmente puisqu'il est inversement proportionnel au paramètre de réseau. Donc, Il est très clair que la LSDA+ U présente des meilleurs résultats en comparant avec les données expérimentales.

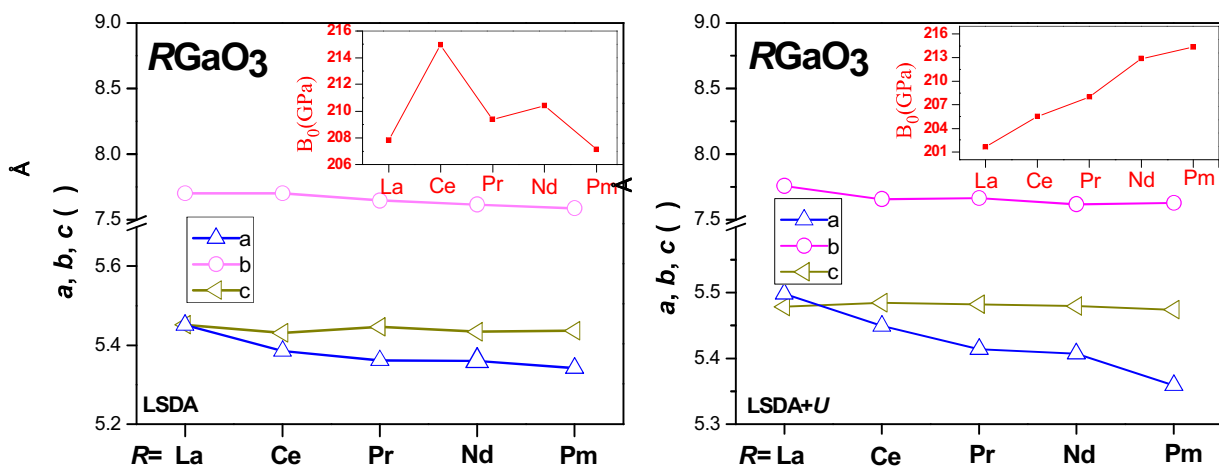


Figure III-4 : Paramètres de réseau (a , b , c) et modules de compressibilité des pérovskites $RGaO_3$ ($R = La \rightarrow Pm$) obtenus par la LSDA et LSDA+ U .

Les volumes calculés par la LSDA montrent un écart de 3.18%, 3.25%, 3.25%, 3.96% et 2.98 % avec les valeurs expérimentales (voir **Tableau III-2**).

Le traitement LSDA+ U ($U = 0.68\text{Ryd}$) des électrons localisés f de nos systèmes, nous a permis de reproduire avec succès toutes les propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité et les paramètres internes) en comparant avec les valeurs expérimentales. Donc, le principal effet de la correction d'Hubbard est d'empêcher la participation des électrons $4f$ à la liaison : les états $4f$ sont repoussés du niveau de Fermi vers des énergies plus basses ou/et hautes. La prise en compte des corrélations entre les électrons $4f$ dans la structure électronique de nos pérovskites, par l'approche LSDA+ U , montre une réelle amélioration par rapport aux approximations basées sur le gaz homogène d'électrons. Le volume expérimental est bien reproduit ainsi que les propriétés liées à l'énergie totale comme le module de compressibilité. Ces premiers résultats, s'ils ne permettent pas d'être catégorique sur le comportement des électrons $4f$ des pérovskites ferromagnétiques, indiquent qu'au moins une partie d'entre eux est localisée.

Tableau III-2. Les volumes, les paramètres du réseau a , b et c , les modules de compressibilité B , leurs premières dérivées des composés $RGaO_3$ ferromagnétique dans la structure orthorhombique, calculés par la LSDA et la LSDA+ U comparés avec d'autres résultats expérimentaux.

Composé		LaGaO₃		
E_{xc}		----- LSDA -----		
$V/\text{Å}^3$, $a, b, c/\text{Å}$		$V=228.88$, $a= 5.451$, $b= 7.702$, $c= 5.450$		
B_0/GPa , B'		$B_0= 208.83\text{ GPa}$, $B'= 4.3782$		
Site atomique / mult-Wyckoff		X	Y	z
La / 4c		0.526967	0.25	0.493345
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.989373	0.25	0.570139
O2 / 8d		0.779864	0.037245	0.220641
E_{xc}		----- LSDA+U/ U=0.68 Ryd -----		
$V/\text{Å}^3$, $a, b, c/\text{Å}$		$V=233.70$, $a= 5.478$, $b= 7.757$, $c= 5.498$		
B_0/GPa , B'		$B_0= 201.6260$, $B'= 4.4334$		
Site atomique / mult-Wyckoff		X	Y	Z
La / 4c		0.519784	0.25	0.497119
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.994665	0.25	0.550894
O2 / 8d		0.775922	0.026756	0.224245
		----- Expérience -----		
$a, b, c/\text{Å}$		$a= 5.524^{[8]}$, $b= 7.774^{[8]}$, $c= 5.492^{[8]}$		
Site atomique / mult- Wyckoff		$x^{[8]}$	$y^{[8]}$	$z^{[8]}$
La / 4c		-0.0041	0.0168	0.25
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.0669	0.4942	0.25
O2 / 8d		-0.2701	0.2704	0.0356
$V/\text{Å}^3$, $a, b, c/\text{Å}$		$V=236.40^{[9]}$, $a= 5.496^{[9]}$, $b= 7.787^{[9]}$, $c= 5.524^{[9]}$ $V=235.89^{[10]}$, $a= 5.524^{[10]}$, $b= 7.774^{[10]}$, $c= 5.492^{[10]}$ $V=234.87^{[11]}$, $a= 5.514^{[11]}$, $b= 7.764^{[11]}$, $c= 5.485^{[11]}$ $V=234.88^{[11]}$, $a= 5.513^{[11]}$, $b= 7.764^{[11]}$, $c= 5.486^{[11]}$ $a= 5.520^{[12]}$, $b= 7.770^{[12]}$, $c= 5.490^{[12]}$ $a= 5.527^{[13]}$, $b= 7.781^{[13]}$, $c= 5.496^{[13]}$ $a= 5.473^{[14, 15]}$, $b= 7.767^{[14, 15]}$, $c= 5.526^{[14, 15]}$		
$V/\text{Å}^3$, B_0/GPa		$V=235.1^{[16]}$, $B_0= 193.00^{[16]}$, $B_0= 208.00^{[17]}$		
$a, b, c/\text{Å}$		$a= 5.522^{[18]}$, $b= 7.772^{[18]}$, $c= 5.491^{[18]}$		
site atomique / mult- Wyckoff		$x^{[18]}$	$y^{[18]}$	$z^{[18]}$
La / 4c		-0.0036	0.0172	0.25
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.055	0.495	0.25
O2 / 8d		-0.72	0.281	0.029
		----- Théorie -----		
$V/\text{Å}^3$, $a, b, c/\text{Å}$		$V=231.42^{[19]}$, $a= 5.477^{[19]}$, $b= 7.735^{[19]}$, $c= 5.463^{[19]}$ $a= 5.485^{[20]}$, $b= 7.752^{[20]}$, $c= 5.481^{[20]}$ $a= 5.465^{[21]}$, $b= 7.737^{[21]}$, $c= 5.561^{[21]}$		

Composé		CeGaO₃		
E_{xc}		LSDA		
$V/\text{Å}^3$, a,b,c/Å		V=225.29, a= 5.431, b= 7.703, c= 5.384		
B_0 / GPa , B'		B ₀ = 214.97, B'= 4.1188		
site atomique / mult-Wyckoff		X	Y	Z
Ce / 4c		0.536938	0.25	0.490347
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.986090	0.25	0.576397
O2 / 8d		0.786874	0.040302	0.213933
E_{xc}		LSDA+U/ U=0.68 Ryd		
$V/\text{Å}^3$, a,b,c/Å		V=228.84 , a= 5.484 , b= 7.656 , c= 5.449		
B_0 / GPa , B'		B ₀ = 205.5269, B'= 4.8929		
site atomique / mult-Wyckoff		X	Y	Z
Ce / 4c		0.528176	0.25	0.493496
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.986861	0.25	0.572666
O2 / 8d		0.774374	0.0397469	0.226000
		Experience		
$V/\text{Å}^3$, a,b,c/Å		V=233.24 ^[22] , a= 5.484 ^[22] , b= 7.747 ^[22] , c= 5.490 ^[22]		
site atomique / mult- Wyckoff		x ^[22]	y ^[22]	z ^[22]
Ce / 4c		0.0276	0.25	0.9954
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.4895	0.25	0.0889
O2 / 8d		0.2807	0.0318	0.7277
$V/\text{Å}^3$, a,b,c/Å		V=233.39 ^[23] , a= 5.490 ^[23] , b= 7.748 ^[23] , c= 5.485 ^[23]		
site atomique / mult- Wyckoff		x ^[23]	y ^[23]	z ^[23]
Ce / 4c		-0.0059	0.0276	0.25
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.067	0.494	0.25
O2 / 8d		-0.289	0.275	0.07
$V/\text{Å}^3$, B ₀ / GPa		V=233.61 ^[16] , B ₀ = 177.00 ^[16] , B ₀ = 198.00 ^[16]		

Composé		PrGaO₃		
E_{xc}		LSDA		
$V/\text{Å}^3, a, b, c/\text{Å}$		V=223.29, a= 5.446, b= 7.646, c= 5.361		
$B_0/\text{GPa}, B'$		B ₀ = 209.3834, B'= 4.5635		
Site atomique / mult-Wyckoff		X	Y	Z
Pr / 4c		0.542878	0.25	0.489765
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.982514	0.25	0.579866
O2 / 8d		0.791401	0.042261	0.208937
E_{xc}		LSDA+U/ U=0.68 Ryd		
$V/\text{Å}^3, a, b, c/\text{Å}$		V=227.53, a= 5.482, b= 7.665, c= 5.414		
$B_0/\text{GPa}, B'$		B ₀ = 204.9649, B'= 3.9714		
Site atomique / mult-Wyckoff		X	Y	Z
Pr / 4c		0.539468	0.25	0.490524
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.984795	0.25	0.573871
O2 / 8d		0.785868	0.040409	0.214800
$a, b, c/\text{Å}$		Experience		
		a= 5.455 ^[24] , b= 7.727 ^[24] , c= 5.490 ^[24]		
Site atomique / mult- Wyckoff		x ^[24]	y ^[24]	z ^[24]
Pr / 4c		-0.00742	0.03522	0.25
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.0758	0.4848	0.25
O2 / 8d		-0.2868	0.2871	0.0404
$V/\text{Å}^3, a, b, c/\text{Å}$		V=230.8 ^[11] , a= 5.450 ^[11] , b= 7.708 ^[11] , c= 5.492 ^[11]		
		V=230.72 ^[11] , a= 5.449 ^[11] , b= 7.710 ^[11] , c= 5.493 ^[11]		
		V=232.1 ^[9] , a= 5.465 ^[9] , b= 7.729 ^[9] , c= 5.495 ^[9]		
		a= 5.468 ^[14, 15] , b= 7.733 ^[14, 15] , c= 5.49 ^[14, 15]		
		a= 5.462 ^[25] , b= 7.740 ^[25] , c= 5.493 ^[25]		
$V/\text{Å}^3, B_0/\text{GPa}$		V=231.4 ^[16] , B ₀ = 182.00 ^[16] , B ₀ = 220.00 ^[16]		
$V/\text{Å}^3, a, b, c/\text{Å}$		Théorie		
		a= 5.401 ^[21] , b= 7.669 ^[21] , c= 5.557 ^[21]		

Composé		NdGaO₃		
E_{xc}		LSDA		
$V/\text{Å}^3$, a,b,c/Å		V=221.83, a= 5.433, b= 7.616, c= 5.360		
B_0/GPa , B'		B ₀ = 210.4290, B'= 4.9390		
Site atomique / mult-Wyckoff		X	Y	Z
Nd / 4c		0.542550	0.25	0.490296
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.981360	0.25	0.580836
O2 / 8d		0.793412	0.042701	0.206972
E_{xc}		LSDA+U/ U=0.68 Ryd		
$V/\text{Å}^3$, a,b,c/Å		V=225.74, a= 5.479, b= 7.619, c= 5.407		
B_0/GPa , B'		B ₀ = 212.8751, B'= 3.5546		
Site atomique / mult-Wyckoff		X	Y	Z
Nd / 4c		0.543171	0.25	0.489357
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.982900	0.25	0.578921
O2 / 8d		0.789498	0.042595	0.210862
		Experience		
$a,b,c/\text{Å}$		a= 5.395 ^[26] , b= 7.660 ^[26] , c= 5.470 ^[26]		
Site atomique / mult- Wyckoff		x ^[26]	y ^[26]	z ^[26]
Nd / 4c		0.49089	0.04268	0.25
Ga / 4b		0	0	0.5
O1 / 4c		0.7098	0.2092	0.5426
O2 / 8d		0.0803	0.0181	0.75
$a,b,c/\text{Å}$		a= 5.405 ^[26] , b= 7.679 ^[26] , c= 5.475 ^[26]		
Site atomique / mult- Wyckoff		x ^[26]	y ^[26]	z ^[26]
Nd / 4c		0.49092	0.04142	0.25
Ga / 4b		0	0	0.5
O1 / 4c		0.7107	0.2097	0.5422
O2 / 8d		0.0800	0.0174	0.75
$a,b,c/\text{Å}$		a= 5.427 ^[27] , b= 7.707 ^[27] , c= 5.497 ^[27]		
Site atomique / mult- Wyckoff		x ^[27]	y ^[27]	z ^[27]
Nd / 4c		-0.0091	0.04142	0.25
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.0800	0.4826	0.25
O2 / 8d		-0.2893	0.2903	0.0422
$V/\text{Å}^3$, a,b,c/Å		V=230.1 ^[9] , a= 5.426 ^[9] , b= 7.706 ^[9] , c= 5.502 ^[9]		
		V=229.15 ^[11] , a= 5.419 ^[11] , b= 7.694 ^[11] , c= 5.495 ^[11]		
		V=229.11 ^[11] , a= 5.418 ^[11] , b= 7.693 ^[11] , c= 5.495 ^[11]		
		a= 5.431 ^[14, 15] , b= 7.71 ^[14, 15] , c= 5.499 ^[14, 15]		
		a= 5.427 ^[28] , b= 7.707 ^[28] , c= 5.497 ^[28]		
		a= 5.428 ^[17] , b= 7.729 ^[17] , c= 5.493 ^[17]		
$V/\text{Å}^3$, B ₀ / GPa		V=231.00 ^[16] , B ₀ = 189,00 ^[16] , B ₀ = 214,00 ^[16]		
		B ₀ = 200,00 ^[17] , B ₀ = 190,00 ^[30]		
		Théorie		
$V/\text{Å}^3$, a,b,c/Å		a= 5.390 ^[21] , b= 7.658 ^[21] , c= 5.556 ^[21]		
		B ₀ = 186,5 ^[31]		

Composé		PmGaO₃		
E_{xc}		LSDA		
$V/\text{Å}^3$, a,b,c/Å		V=220.30, a= 5.436, b= 7.588, c= 5.341		
B_0/GPa , B'		B ₀ = 207.1398, B'= 4.9886		
site atomique / mult-Wyckoff		X	Y	Z
Pm / 4c		0.545001	0.25	0.489756
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.980098	0.25	0.582616
O2 / 8d		0.796408	0.042915	0.203991
E_{xc}		LSDA+U/ U=0.68 Ryd		
$V/\text{Å}^3$, a,b,c/Å		V=223.77, a= 5.473, b= 7.628, c= 5.358		
B_0/GPa , B'		B ₀ = 214.3356, B'= 4.4313		
site atomique / mult-Wyckoff		X	Y	Z
Pm / 4c		0.547594	0.25	0.489086
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.979501	0.25	0.583705
O2 / 8d		0.792644	0.044405	0.207900
a,b,c/Å		Experience		
site atomique / mult- Wyckoff		x ^[32]	y ^[32]	z ^[32]
		a= 5.396 ^[32] , b= 7.677 ^[32] , c= 5.507 ^[32]		
Pm / 4c		-0.01121	0.04765	0.25
Ga / 4b		0.5	0	0
O1 / 4c		0.08544	0.47598	0.25
O2 / 8d		-0.29291	0.28676	0.04473

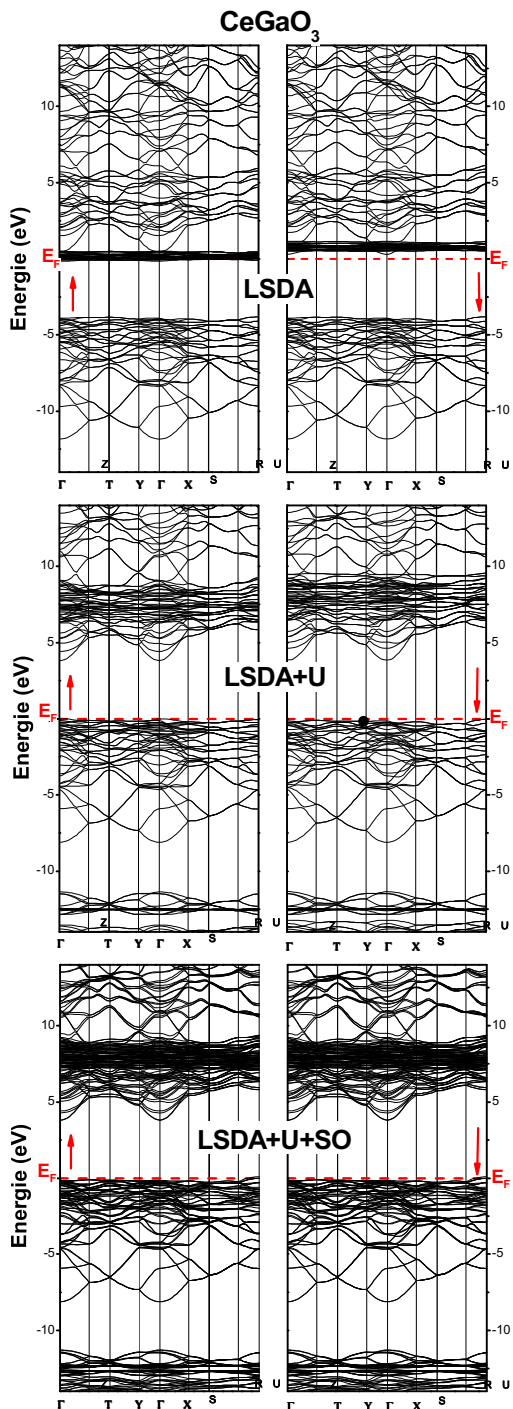
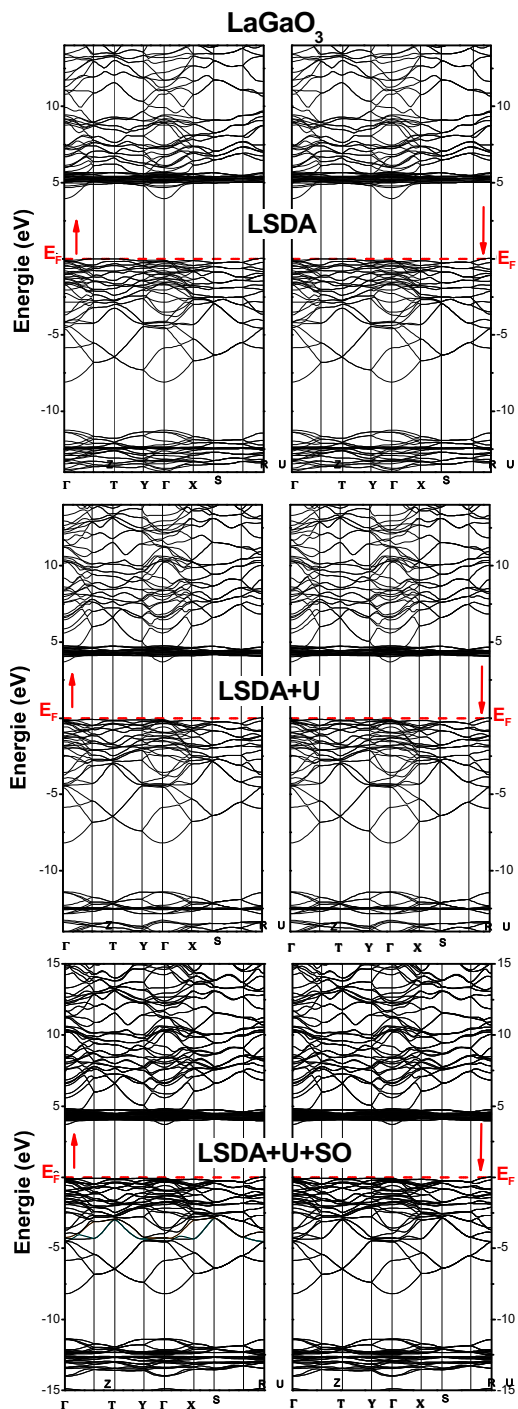
III.5. Les propriétés électroniques et magnétiques

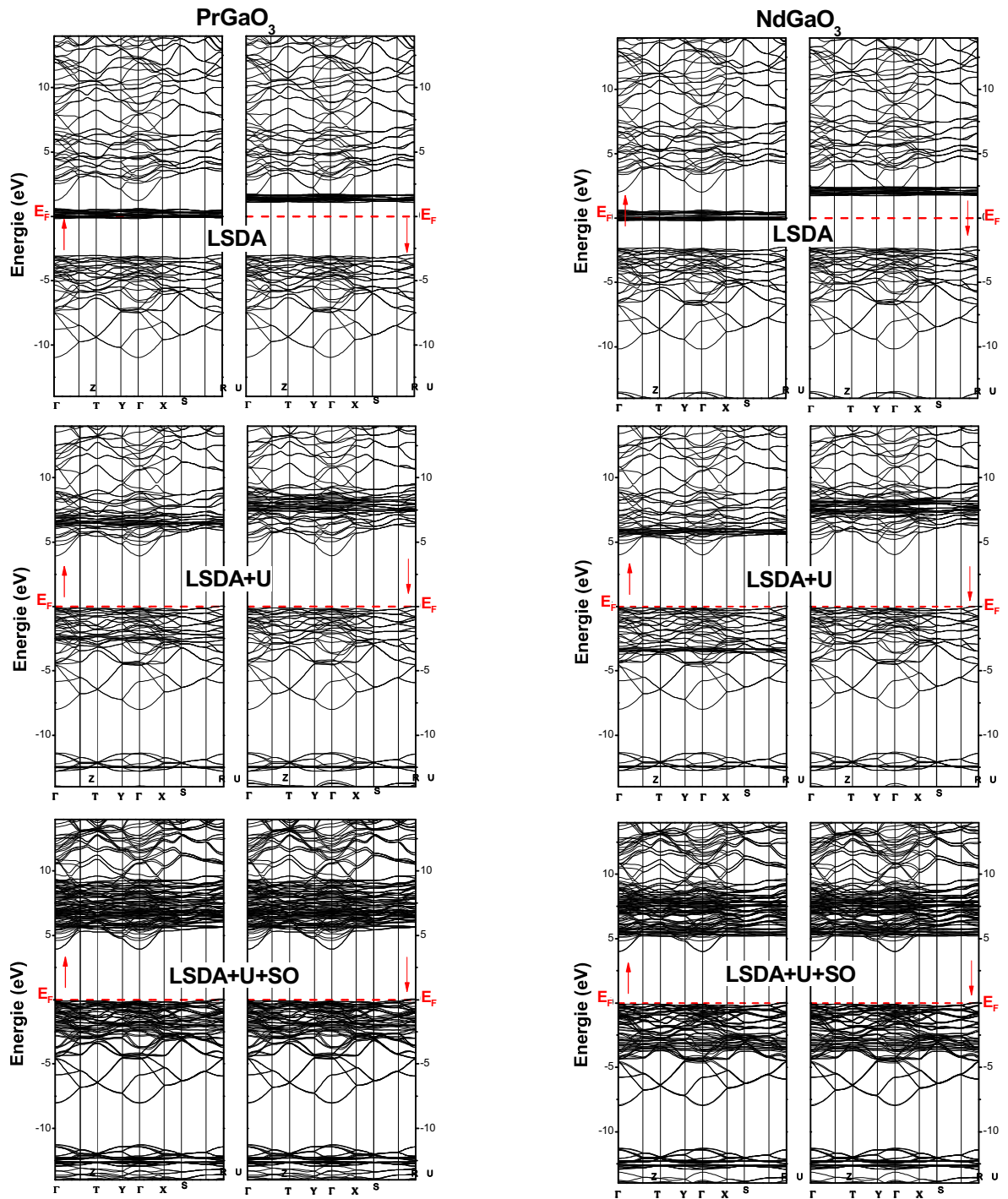
A l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons calculé les propriétés électroniques et magnétiques de nos composés $RGaO_3$ ($R=La \rightarrow Pm$) dans la structure orthorhombique, en utilisant deux approximations pour le potentiel d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA) et la LSDA+ U , qui diffère de la première par une correction de type Hubbard pour prendre en compte de la forte corrélation des électrons de la couche $4f$ de l'élément de terres rares. Avec cette dernière, on obtient des valeurs en bon accord avec l'expérience. Le couplage spin-orbite (LSDA+ U + SO) est pris en compte dans cette étude.

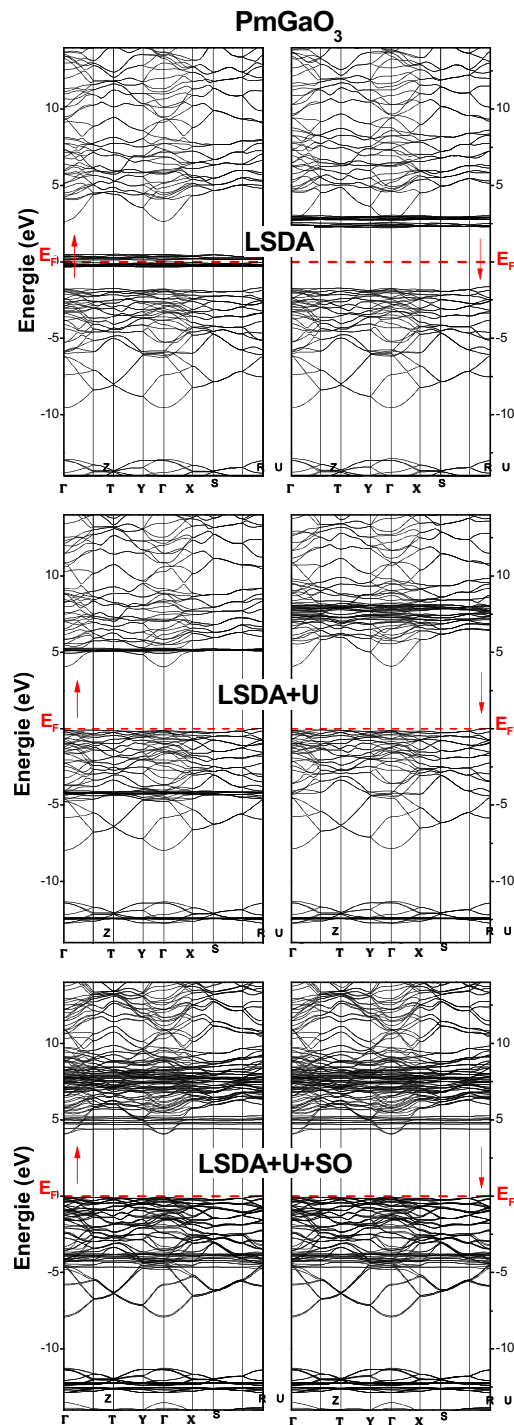
III.5.1. Structures de bande et densités d'état totales et partielles

Dans ces systèmes, les électrons sont fortement localisés. La répulsion de coulomb entre les électrons devrait être prise en considération en ajoutant le potentiel d'Hubbard comme énergie de répulsion (LSDA+ U). Il y a différentes manières dont ceci peut être mis en application. Dans notre travail, nous avons employé la méthode d'Anisimov^[4].

Les structures de bande et les densités d'état totales (TDOS) et partielles (PDOS) avec R -s/p/d/f, Ga-s/p/d et O-s/p, en utilisant la LSDA et la LSDA+ U des pérovskites $RGaO_3$ ($R=La \rightarrow Pm$) sont montrées dans les **Figures III-5, III-6 et III-7**. Nous constatons que la LSDA prédit une mauvaise description de la région de Fermi des systèmes fortement localisés puisque cette dernière est largement dominée par les états localisés R - f . Par conséquent, ces matériaux sont trouvés métalliques à l'exception du composé non magnétique $LaGaO_3$, qui présente un caractère semi-conducteur avec les trois approches.







Figures III-5: Structures de bandes électroniques des composés $RGaO_3$ ($R=La \rightarrow Pm$) calculées avec la LSDA et la LSDA+ U en tenant compte du couplage spin-orbite.

Les calculs LSDA+ U prouvent que le maximum de bande de valence (VBM) est situé au point de haut symétrie T et le minimum de la bande de conduction (CBM) au point Γ de la première zone de Brillouin (BZ), ayant pour résultat un gap d'énergie indirect pour toutes les pérovskites $RGaO_3$ ($R=La \rightarrow Pm$) considérées dans cette étude (Voir le **Tableau III-3**). Donc, nos matériaux passent d'un caractère métallique (LSDA) à un autre semi-conducteur en utilisant la LSDA+ U , et la valeur de l'énergie gap du composé $NdGaO_3$ est de même ordre que d'autres valeurs théoriques disponible 3.8 eV ^[33]. Les densités d'états totales de nos composés, tracées dans la **Figure III-6**, montrent une grande ressemblance topologique de la distribution des électrons dans les deux régions, conduction et valence. Donc, la structure de bande et par conséquent la densité d'états pourraient être divisées en trois régions séparées par un gap. À partir de la densité partielle, nous pouvons identifier le caractère de chaque région. Les plus basses énergies autour de -15.0 eV sont dérivées des états de $R-p$, $O-s$ et $Ga-d$ avec une petite contribution des états $Ga-s/p$ dans les deux directions de spin (haut et bas). La deuxième région de -8.0 eV jusqu'à l'énergie de Fermi (E_F) provient des états $R-f$ des spins majoritaires et des états $O-p$ avec un mélange des états de $R-s/p/d$, de $Ga-s/p/d$, et des états d'Oxygène. À partir de ~ 4 eV (le gap d'énergie fondamental), les bandes proviennent de $R-f$ et de $R-d$ avec un mélange des états $Ga-s/p$, $R-s/p$, et $O-s/p$ dans les deux directions de spin. Donc, il est très clair que le maximum de la bande de valence de la structure de bande électronique est dérivé principalement des états $R-f$ et $O-p$, avec une petite contribution des états de $R-s/p$, alors que le minimum de la bande de conduction est dominé par les états $R-f$ et $R-d$ avec une petite contribution des états $O-p$ et $Ga-s/p$ (voir la **Figure III-7**).

Tableau III-3 : Les moments magnétiques totaux μ_B et les gaps d'énergie E_g des pérovskites $RGaO_3$ ($R=La \rightarrow Pm$) en utilisant différentes approximations.

	E_{xc}	M (R)/ μ_B	M (Tot)/ μ_B	Direction	E_g (eV)	
LaGaO₃	LDA	-----	-----	$T \rightarrow \Gamma$	$E_g = 3.94923$	
	LDA+U	-----	-----	$T \rightarrow \Gamma$	$E_g = 3.68888$	
	LDA+U+SO	-----	-----	$T \rightarrow \Gamma$	$E_g = 3.68726$	
CeGaO₃	LDA	0.9593	3.9906	-----	-----	
	LDA+U	0.9854	4.0041	$T \rightarrow \Gamma$	$E_g \uparrow = 3,81529$	$E_g \downarrow = 3,83622$
	LDA+U+SO	0.9877	3.9999	$T \rightarrow \Gamma$	$E_g \uparrow = 3,81341$	$E_g \uparrow = 3,69803$
PrGaO₃	LDA	1.9715	7.9879	-----	-----	
	LDA+U	1.9866	8.0007	$T \rightarrow \Gamma$	$E_g \uparrow = 3,8942$	$E_g \downarrow = 3,94676$
	LDA+U+SO	1.9853	7.9981	$T \rightarrow \Gamma$	$E_g \uparrow = 3,84168$	$E_g \downarrow = 3,88137$
NdGaO₃	LDA	3.0006	12.0035	-----	-----	
	LDA+U	2.9926	11.9987	$T \rightarrow \Gamma$	$E_g \uparrow = 3,96875$	$E_g \downarrow = 4,01297$
	LDA+U+SO	2.9878	11.9930	$T \rightarrow \Gamma$	$E_g \uparrow = 3,93188$	$E_g \downarrow = 3,95254$
PmGaO₃	LDA	4.0427	16.0412	-----	-----	
	LDA+U	3.9986	16.0006	$T \rightarrow \Gamma$	$E_g \uparrow = 4,023$	$E_g \downarrow = 4,06848$
	LDA+U+SO	3.9941	15.9942	$T \rightarrow \Gamma$	$E_g \uparrow = 4,01265$	$E_g \downarrow = 4,17249$

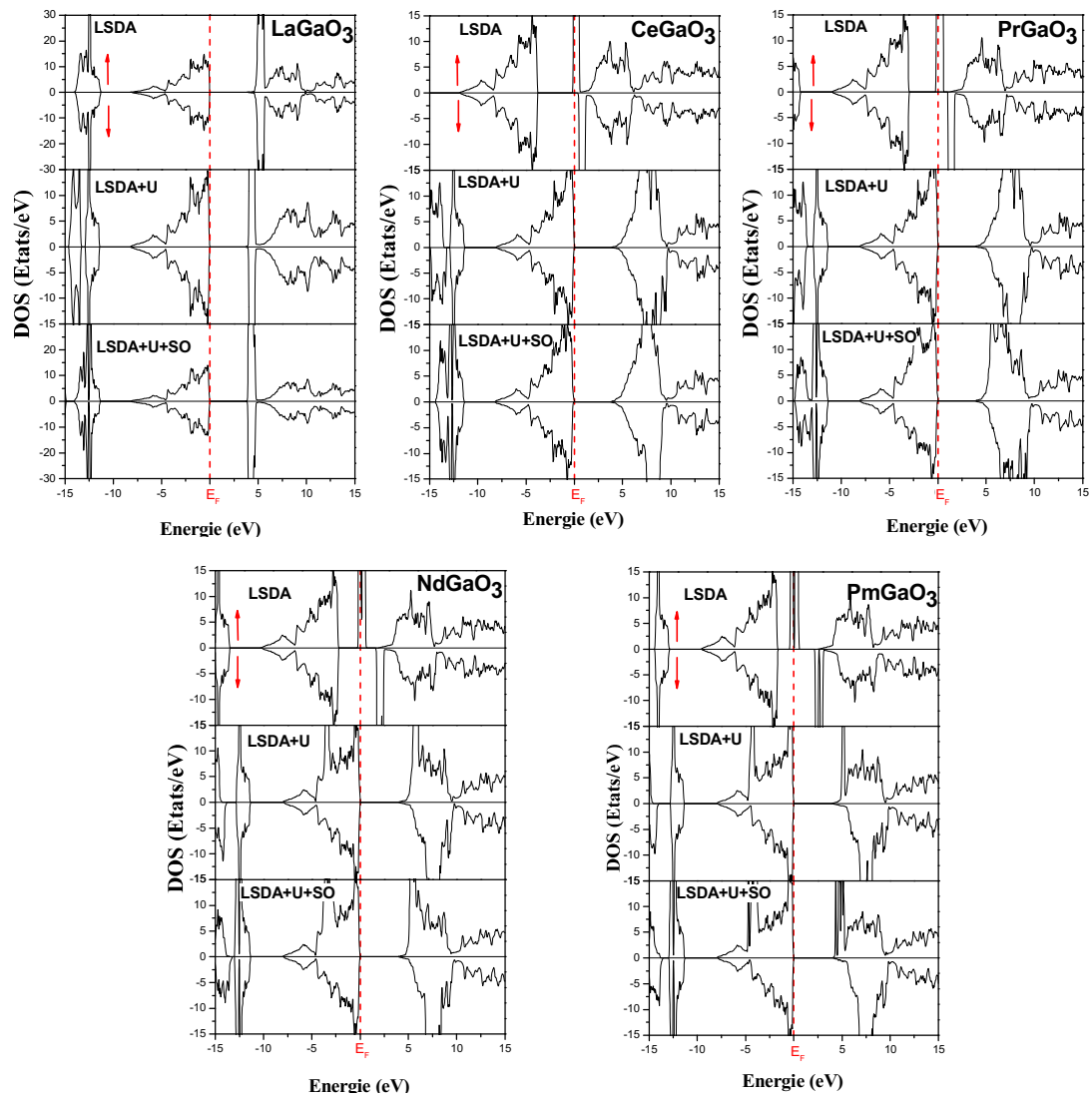


Figure III-6 : Densités d'état totales des pérovskites RGaO_3 ($R=\text{La}\rightarrow\text{Pm}$) avec les deux approches LSDA et LSDA+ U , et en tenant compte du couplage spin-orbite.

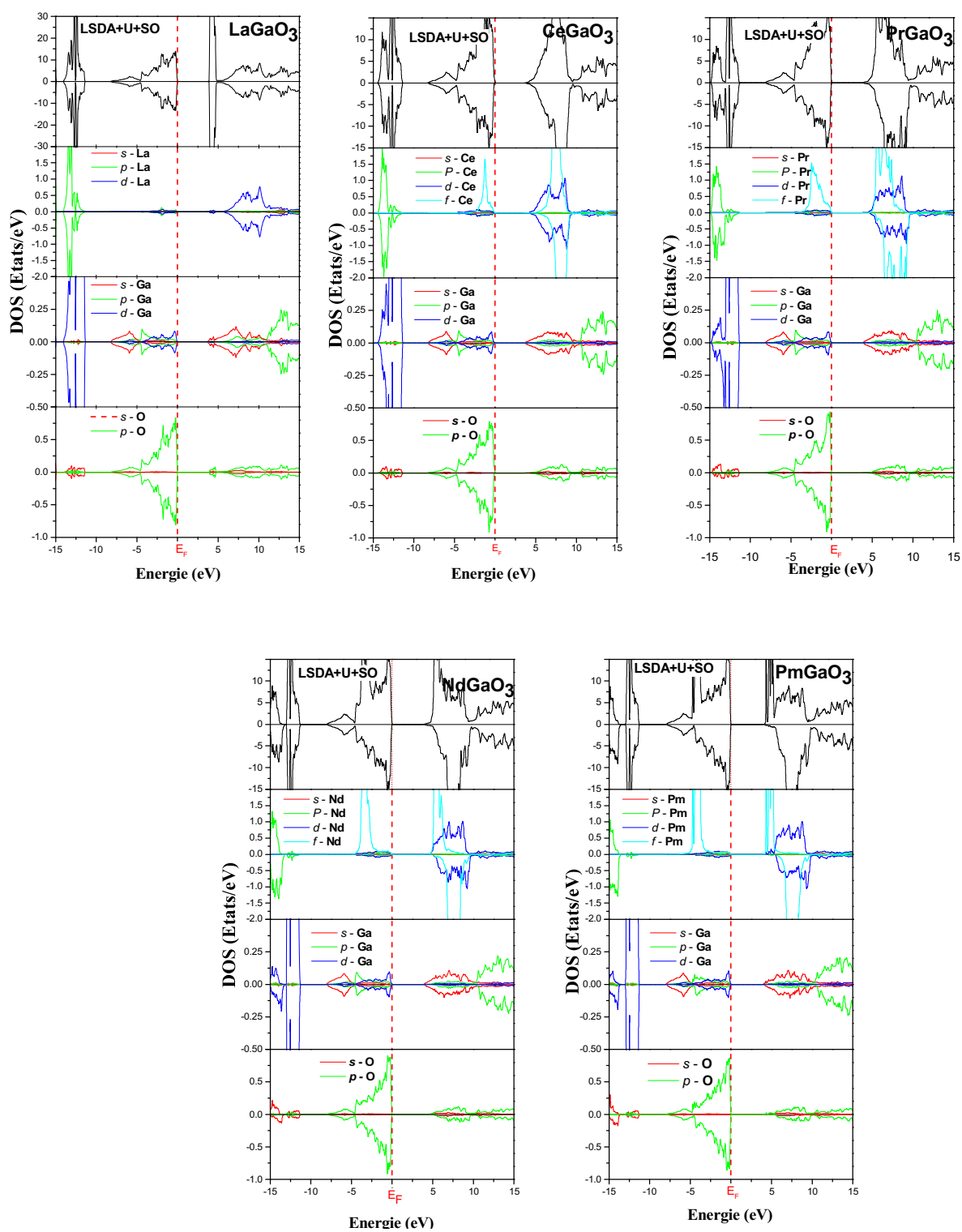


Figure III-7 : Densités d'états partielles des pérovskites $RGaO_3$ ($R=La \rightarrow Pm$) avec les deux approches LSDA et LSDA+U, et en tenant compte du couplage spin-orbite.

Lorsque l'interaction spin-orbite $LSDA+U+SO$ est prise en compte, le long de l'axe (001), les orbitales $4f$ sont légèrement modifiées. Les états de spin $4f$ deviennent plus larges et le décalage d'énergie entre les centres devient plus grand.

Les moments magnétiques totaux de la cellule unité de nos matériaux sont décomposés en contributions des sphères atomiques, représentés dans le **Tableau III-3**. Pour les deux approches utilisées, les moments magnétiques sont fortement localisés dans les sites des éléments de terres rares, avec des contributions négligeables de l'atome de galium (Ga), de l'atome d'oxygène (O) et de la région interstitielle. Les valeurs calculées des moments magnétiques sont des purement prédictives, en utilisant les deux approches $LSDA$ et $LSDA+U$ et en tenant compte du couplage spin-orbite ($LSDA+U+SO$).

A partir de la **Figure III-8**, les moments magnétiques augmentent en allant de Ce ($4f^1$) vers Pm ($4f^4$) pour les trois approximations utilisées, $LSDA$, $LSDA+U$ et $LSDA+U+SO$.

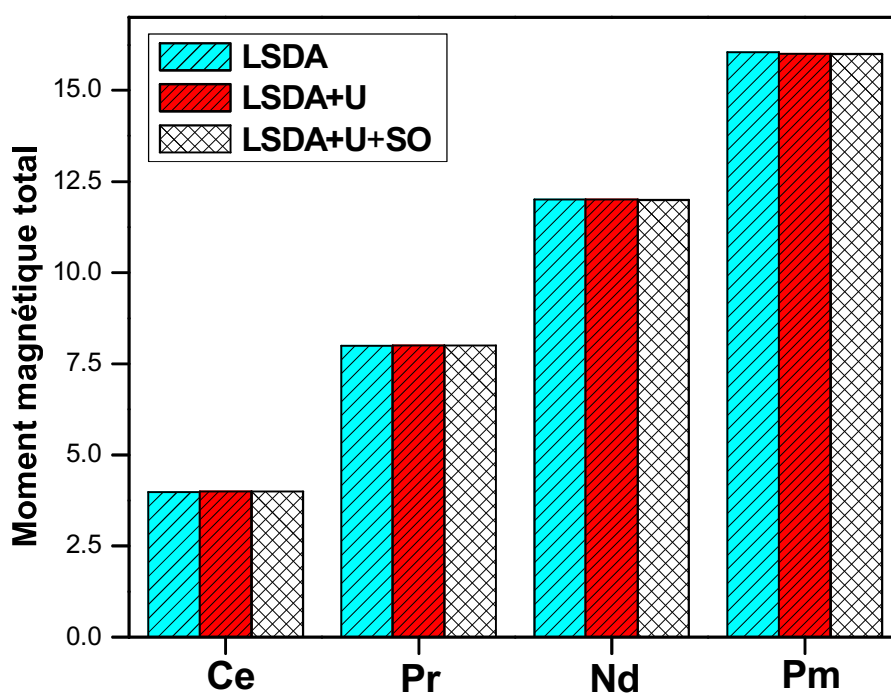


Figure III-8 : La variation du moment magnétique total en fonction de l'élément de terres rares des pérovskites $RGaO_3$ ($R=La \rightarrow Pm$) avec les deux approches $LSDA$ et $LSDA+U$ et en tenant compte du couplage spin-orbite.

III.5.2. Densité de charge électronique

Le calcul de la densité de charge électronique, qui est présentée généralement dans un plan et selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la liaison dans le matériau, à savoir le caractère ionique ou covalent de la liaison. Vu l'importance de la connaissance de la nature chimique de la liaison dans un matériau, et dans le but d'étudier son effet, nous avons calculé la distribution de la densité de charge de valence de nos composés $RGaO_3$ ($R=La \rightarrow Pm$) dans la structure orthorhombique et dans le plan (100) suivant les deux directions de spin en utilisant la $LSDA+U+SO$. A cause de la similarité des résultats des densités de charge des systèmes étudiés, nous avons présenté les densités de charge et de spin du composé $CeGaO_3$ uniquement, représentées dans la **Figure III-9**. Les atomes R d'électronégativités (Pauling) La (1.10), Ce (1.12), Pr (1.13), Nd (1.14) et Pm (1.13) et l'atome Ga d'électronégativité 1.6, sont considérés comme des atomes métalliques, jouant le rôle de cations ; c'est pour cette raison qu'il y a un transfert de charge vers l'atome non métallique puisqu'il est plus électronégatif (d'électronégativité 3.50) que ces éléments.

Ce transfert de charge entre le cation et l'anion augmente avec l'augmentation de la différence d'électronégativité. On peut noter qu'il y a une augmentation dans la distribution de charge électronique dans les sites de O et une diminution dans les sites des atomes R et Ga. Ce réarrangement de charge reflète la nature électronégative de O, et traduit l'ionicité de la liaison.

La densité de charge dans la **Figure III-9** indique le caractère covalent prédominant de la liaison chimique établie entre l'atome d'oxygène et celui du galium, accompagné d'un transfert de charge de l'atome Ga vers l'atome non métallique ce qui implique un degré d'ionicité dans la liaison. Ceci est dû à l'effet de l'hybridation entre les états d de l'atome Ga et les états p de l'atome d'oxygène. La liaison $R-O$ dans la pérovskite $RGaO_3$ semble avoir un caractère ionique.

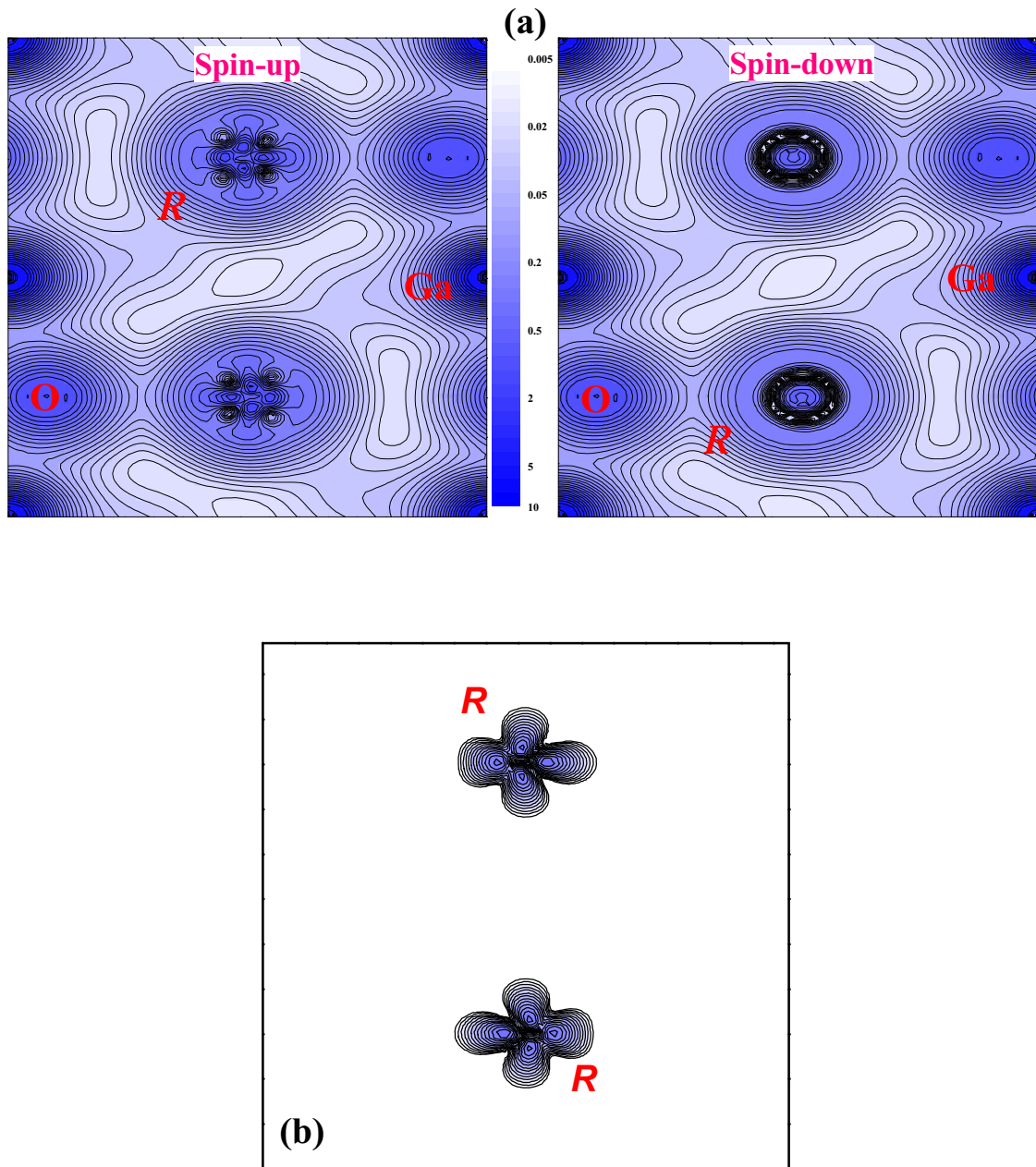


Figure III-9 : (a) Contour de la densité de charge de valence et (b) densité de spin du composé $RGaO_3$ ($R=Ce$) ferromagnétique dans le plan (100) en utilisant $LSDA+U+SO$.

La **Figure III-9b** montre la densité de spin (la différence entre la densité d'électrons de spin haut et de spin bas) en plan perpendiculaire à l'axe de symétrie contenant des atomes R , Ga et O. La densité de spin du gallium et d'oxygène dans le voisinage de la densité de spin des atomes de terres rares R est de signe opposé (ne sont pas montrés dans le **Tableau III-3**). A partir de cette figure, il devient clair pourquoi les moments magnétiques de ces atomes sont négligeables et négatifs. Il est également clair que l'origine du magnétisme provient de l'élément de terres rares R , puisque la densité de spin présente un moment magnétique de spin principalement due aux orbitales $4f$.

III.6. Le multiferroïsme dans les pérovskites $RGaO_3$ ($R=Ce \rightarrow Pm$)

Pour confirmer cette caractéristique, nous devons examiner deux phénomènes importants:

- 1- Ferromagnétisme, 2- Ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques présentent des similarités de comportement (l'application d'un champ électrique entraîne la réorganisation de domaines électriques et l'apparition d'une polarisation électrique globale pour les ferroélectriques, et l'application d'un champ magnétique va entraîner la réorganisation de domaines magnétiques et donc l'apparition d'un moment magnétique global pour les ferromagnétiques) mais les origines de l'ordre électrique et de l'ordre magnétique sont bien distinctes. L'existence d'un moment électrique est liée à la structure cristalline du matériau. Dans la plupart du temps, une distorsion de la maille cristalline entraîne l'apparition d'un moment dipolaire entre ions de signe opposés. Pour les matériaux ferromagnétiques, le schéma est clairement différent car la structure cristalline n'est pas directement en cause. C'est le moment de spin et le moment orbital des atomes (des terres rares ou des métaux de transition, dans la plupart du temps) qui confèrent un caractère magnétique.

Par définition, un matériau multiferroïque présente simultanément un ordre magnétique et un ordre électrique. L'existence du multiferroïsme répond dans un premier temps à des critères de symétrie cristalline. En effet, nous avons vu au chapitre II, que l'apparition d'une polarisation électrique pour les composés ferroélectriques implique la possibilité d'**une distorsion structurale** réversible, ce qui est donc aussi nécessaire à la multiferroïcité. Seuls 10 groupes de symétrie présentent cette possibilité. Parmi ces 10 groupes de symétrie, seulement les composés qui présentent une polarisation magnétique spontanée sont nécessaires. Ceci explique donc la rareté des matériaux multiferroïques. En réalité, la majorité des matériaux qui présentent une de ces 10 symétries ne sont pas

multiferroïques ; la symétrie est donc une condition nécessaire mais pas suffisante pour le multiferroïsme.

On peut ajouter à ces considérations qu'un matériau ferroélectrique doit être **un isolant** (autrement dit, l'application d'un champ électrique induirait un courant électrique plutôt qu'une polarisation électrique). Les possibilités d'existence du multiferroïsme sont donc considérablement réduites car la plupart des ferroaimants sont des métaux.

La présence des électrons f est nécessaire pour créer localement des moments magnétiques et en leur absence, il ne peut pas y avoir d'ordre magnétique. Pour les composés de type pérovskites ABO_3 , la présence ou non de ferroélectricité dépend du **remplissage du niveau d du cation B**. Cependant, on remarque que si le niveau d du cation B est partiellement rempli, il n'y a pas de distorsion structurale et donc pas de ferroélectricité. Hill ^[34] postule que c'est directement l'occupation de l'orbitale d qui est le facteur dominant pour l'annulation de la ferroélectricité et non pas l'influence d'une polarisation magnétique de spin.

En conclusion, les propriétés multiferroïques requièrent un grand nombre de paramètres, dont certains sont en compétition. Un paramètre critique que l'on peut vraisemblablement dégager est l'occupation des niveaux électroniques d du cation B. **L'existence d'électrons f partiellement remplis** pour l'élément de terres rares est essentielle pour le magnétisme à température et pression ambiantes. Par contre, pour la plupart des ferroélectriques pérovskites (ABO_3), les niveaux électroniques d du cation B sont vides. En effet, si le niveau d du cation B est partiellement rempli, les composés pérovskites présentent une distorsion Jahn-Teller.

Les structures distordues par effet Jahn-Teller présentent une force motrice insuffisante pour le déplacement du cation B et donc ne sont pas ferroélectriques. Une force motrice additionnelle, structurale ou électronique, est nécessaire pour la combinaison des propriétés ferromagnétiques et ferroélectriques. Par exemple, pour le cas de $BiMnO_3$ (configuration électronique d^4), prédit ferromagnétique ^[35-37] et ferroélectrique ^[38], le cation B est bien soumis à une distorsion de type Jahn-Teller. La ferroélectricité vient apparemment plutôt du déplacement du cation A (Bi^{3+}). Ce cation Bi^{3+} contient une paire d'électrons $6s$ non appariés, qui ont tendance à s'associer aux ions O^{2-} par liaison covalente ^[39].

À la lumière de ces remarques, on peut déduire que nos matériaux $RGaO_3$ ($R=Ce \rightarrow Pm$) peuvent avoir le caractère **multiferroïsme** puisque :

- ❖ Les composés $RGaO_3$ ($R=Ce \rightarrow Pm$) sont trouvés ferromagnétiques (les états f de l'élément de terres rares R sont responsables du magnétisme).
- ❖ L'apparition d'une polarisation électrique pour les composés ferroélectriques implique la possibilité d'une distorsion structurale causée par le déplacement du cation B (Ga).
- ❖ Les matériaux ferroélectriques doivent être des isolants (les gaps calculés des composés $RGaO_3$ ($R=Ce \rightarrow Pm$) sont compris entre ~ 3.8 et 4.0 eV. Généralement, les calculs basés sur la DFT sous-estiment l'énergie du gap par fois à cent pour cent. Donc, ces matériaux peuvent être des isolants.
- ❖ Le niveau d du cation B totalement rempli mène à une distorsion structurale et donc, on aura le phénomène de ferroélectricité.

Bibliographies

- [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** (2000) 15.
- [3] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8800.
- [4] V.I. Anismov, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 7570.
- [5] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **30** (1944) 5390.
- [6] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi, and J. Kübler. *Phys. Rev. B* **30** (1984) 4734.
- [7] C. S. Wang, B. M. Klein, and H. Krakauer. *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1852.
- [8] C. J. Howard, B. J. Kennedy, *J. Phys: Condensed Matter.***11** (1999) 3229.
- [9] S. Geller, *Acta Cryst.***10** (1957) 243.
- [10] M. Kajitani, M. Matsuda, A. Hoshikawa, K. I.Oikawa,S.Torii, T. Kamiyama,F. Izumi, M. Miyake, *Chem. Mater.* **15** (2003) 3468-3473.
- [11] A. Senyshyn, D.M. Trots, J. M. Engel, L. Vasylechko, H. Ehrenberg, T. Hansen, M. Berkowski, H. Fuess, *Journal of Physics: Condensed Matter.***21** (2009) 145405.
- [12] I. K. Bdikin, I. M. Shmytko, A. M. Balbashov, A. V. Kazansky, *J. Appl. Crystallogr.* **26** (1993) 71-76.
- [13] D. C.Dube, J. H. Scheel, I. Reaney, M. Daglish, N. Setter, *J. Appl. Phys.***75** (1994) 4126.15237-15242
- [14] R. Ubic, *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (10) (2007) 3326-13.
- [15] A. S.Verma, A. Kuma, R. S.Bhardwaj, *Phys. Stat. Sol. (b)* **245** (8) (2008) 1520-1526.
- [16] A. Senyshyn, J. M. Engel, I. D. H. Oswald, L. Vasylechko, M. Berkowski,Z. *Kristallogr.Suppl.* **30** (2009) 341-346.
- [17] A. Parveen, A. Srivastava, N. K. Gaur, *Solid State Physics.***1349** (2011) 975-976.

- [18] L. Vasylechko, A. Matkovski, A. Suchocki, D. Savvyskii, I. Syvorotka, *Journal of Alloys and Compounds*. **286** (1999) 213-218.
- [19] B. Wu, M. Zinkevich, F. Aldinger, W. Zhang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **68** (2007) 570-575.
- [20] M. S. Khan, M. S. Islam, D. R. Bates *Journal of Physics and Chemistry B*. **102** (1998) 3099-3104.
- [21] R. Uvic, G. Subodh, *Journal of Alloys and Compounds*. **488** (2009) 374-379.
- [22] M. Stan, T. J. Armstrong, D. P. Butt, T. C. Sr. Wallace, Y. S. Park, C. L. Haertling, T. Hartmann, and R. J. Jr. Hanrahan, *Journal of the American Ceramic Society*. **85** (2002) 2811-16.
- [23] L. O. Vasylechko, R. Niewa, A. T. Senyshyn, Ye. Pivak, D. Savvyskii, M. Knapp, and C. Bähz, *Hasylab. Ann. Rep.* **1** (2002) 223.
- [24] L. Vasylechko, Ye. Pivak, A. Senyshyn, D. Savvyskii, M. Berkowski, H. Borrmann, M. Knapp, C. Paulmann, *Journal of Solid State Chemistry*. **178** (2005) 270-278.
- [25] M. Sasaura, M. Mukaida, S. Miyazawa, *Applied Physics Letters*. **57** (1990) 2728-2729.
- [26] L. Vasylechko, L. Akselrud, W. Morgenroth, U. Bismayer, A. Matkovskii, D. Savvyskii, *Journal of Alloys and Compounds*. **297** (2000) 46-52.
- [27] M. Piasecki, B. Andriyevsky, C. Cobet, N. Esser, I. V. Kityk, M. Świrkowicz, A. Majchrowski, *Optics Communications*. **283** (2010) 3998-4003.
- [28] E. Talik, M. Kruczek, H. Sakowska, W. Szyrski, *J. Crystal Growth*. **275** (2005) 1721-1725.
- [29] A. Parveen, N. K. Gaur, *Solid State Sciences*. **14** (2012) 814-819.
- [30] A. Senyshyn, A. R. Oganov, L. Vasylechko, H. Ehrenberg, U. Bismayer, M. Berkowski, A. Matkovskii, *Journal of Physics: Condensed Matter*. **16** (2004) 253-265.
- [31] A. Senyshyn, L. Vasylechko, M. Knapp, U. Bismayer, M. Berkowski, A. Matkovskii, *Journal of Alloys and Compounds*. **382** (2004) 84-91.
- [32] A. Senyshyn, H. Ehrenberg, L. Vasylechko, J. D. Gale and U. Bismayer, *Journal of Physics: Condensed Matter*. **17** (2005) 6217-6234.

- [33] A. H. Reshak, M. Piasecki, S. Auluck, I. V. Kityk, R. Khenata, B. Andriyevsky, C. Cobet, N. Esser, A. Majchrowski, M. Świrkowicz, R. Diduszko, and W. Szyrski, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 15237-15242.
- [34] N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 29.
- [35] T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, and Y. Syono, *J. Sol. Stat. Chem.* **145** (1999) 639.
- [36] I. O. Troyanchuk, *JETP*. **78** (1994) 212.
- [37] F. Sugawara et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **25** (1968) 1553.
- [38] N. A. Hill and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 8759.
- [39] A. Moreira dos Santos, A. K. Cheetham, W. Tian, X. Pan, Y. Jia, N. J. Murphy, J. Lettieri, D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons utilisé la méthode (L/APW+*lo*) pour étudier les propriétés structurales, la structure électronique et les propriétés magnétiques des composés de type $RGaO_3$ ($R=La \rightarrow Pm$).

Nous avons évalué les configurations magnétiques les plus stables de ces composés $RGaO_3$ ($R=La \rightarrow Pm$): l'état ferromagnétique pour les pérovskites $RGaO_3$ ($R=Ce \rightarrow Pm$) et la phase non magnétique pour le composé $LaGaO_3$. Ces résultats correspondent très bien aux valeurs expérimentales.

Il est connu que la fonctionnelle standard LSDA est incapable de décrire correctement l'état fondamental des matériaux à électrons fortement corrélés tels que $RGaO_3$ ($R=La \rightarrow Pm$). A ce moment, la LSDA+*U*, qui se distingue de la LSDA par une correction de type Hubbard pour les électrons des couches 4*f*, est suggérée pour surmonter ce problème et prédire l'état fondamental de ces composés avec précision. La LSDA sous-estime les paramètres de réseau dans $RGaO_3$ ($R=La \rightarrow Pm$), et trouve les états délocalisés *R-f* à l'énergie de Fermi, considérant ces composés comme des matériaux métalliques à l'exception de la pérovskite $LaGaO_3$. Ceci indique la nécessité de prendre en compte la forte corrélation des électrons 4*f* des terres rares. Grâce à la LSDA+*U*, nous obtenons des résultats en très bon accord avec l'expérience.

L'application de l'approximation LSDA+*U* a conduit à deux avancées importantes :

- Le volume expérimental est bien reproduit ainsi que les propriétés reliées à l'énergie totale comme le module de compressibilité.
- La LSDA+*U* montre que les orthorhombiques $RGaO_3$ sont des isolants avec des gaps indirects de $T \rightarrow \Gamma$ entre ~ 3.68 et ~ 4.00 eV.

Donc, cette approximation améliore de façon systématique les paramètres de maille théoriques et les différentes propriétés électroniques et magnétiques.

Notre conclusion est qu'à l'heure actuelle aucun calcul *ab-initio* n'a permis l'étude et l'exploitation des propriétés physiques de ces matériaux, et que seule l'utilisation d'une fonctionnelle plus exacte permettrait de prédire leurs états corrects. Par conséquent, il serait intéressant de tenir compte des électrons fortement corrélés en employant l'approche LSDA+*U*, puisque l'orbitale 4*f* de l'élément de terres rares est une orbitale très localisée.

Les valeurs calculées des moments magnétiques sont des valeurs prédictives en utilisant les deux approches LSDA et LSDA+*U*. Les effets relativistes de couplage spin orbite sont pris en compte pour mieux traiter les bandes 4*f*(R).

À travers un simple calcul *ab-initio*, on peut prédire la multiferroïcité des différents matériaux RGaO₃. Les investigations expérimentales devraient être tout à fait intéressantes.

L'efficacité de la théorie dans la recherche de l'état fondamental est de nouveau démontrée, où l'outil de calcul utilisé dans cette thèse a permis la prédiction de nouvelles propriétés (structurales, électroniques et magnétiques) qui présentent une contribution marquante dans plusieurs domaines d'applications.

Résumé

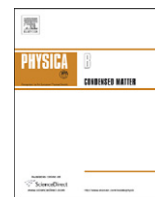
Dans cette thèse, nous présentons une étude théorique par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées «FP-LAPW» basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et implémentées dans le code WIEN2k. Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des ortho-gallates de terres rares de type pérovskites $RGaO_3$ ($R = La, Ce, Pr, Nd$ et Pm). Nous avons effectuée un calcul de premier principe et on a traité les matériaux non magnétiques par l'approximation LSDA. Nous avons utilisé l'approximation LSDA+ U pour traitée la fort corrélation des états f des éléments de terre rare. Nous avons commencé premièrement par l'étude de la stabilité magnétique de tous ces composés. Nous avons montré que la phase ferromagnétique (FM) est la plus stable pour tous ces matériaux. Ensuite, pour montrer l'effet des cations (l'élément terre rare (R)) et de gallium (Ga), nous avons analysé les paramètres structuraux, les densités de charge et de spin et les densités d'états partielles. Les résultats obtenus correspondent bien aux valeurs expérimentales. Nous avons également étudié et discuté la possibilité du couplage ferromagnétique / ferroélectrique pour former des matériaux multiferroïques.

Abstract

In this thesis, we present a theoretical study using the linearized augmented plane wave method "FP-LAPW" based on the density functional theory (DFT) and implemented in the WIEN2k code. This work is falls within the framework of the study of the structural, electronic and magnetic properties of ortho-gallates rare earth perovskite-type $RGaO_3$ ($R = La, Ce, Pr, Nd$ and Pm). We have performed a calculation of first principle and we have treated non-magnetic materials by LSDA approximation. We used the LSDA+ U approximation to treat the strong correlation of f states of rare earth elements. We started by studying the magnetic stability of all these compounds. We have shown that the ferromagnetic phase (FM) is the most stable for all these materials. Then, to show the effect of cations (the rare earth element (R)) and gallium (Ga), we analyzed the structural parameters, charge and spin densities and partial densities of states. The obtained results correspond well to the experimental values. We also studied and discussed the possibility of ferromagnetic / ferroelectric coupling to form multiferroic materials.

ملخص

في رسالة الدكتوراه هذه، قمنا بدراسة نظرية بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا «FP-LAPW» و التي تركز على نظرية دالية الكثافة (DFT) المدمجة في البرنامج WIEN2k. ويندرج هذا العمل ضمن الإطار العام لحساب الخصائص البنيوية، الالكترونية و المغناطيسية للمواد التي تدعى "ortho-gallates" للعناصر الأرضية النادرة ذات البنية التي تدعى "perovskite" من نوع $RGaO_3$ ، مع أن ($R = La, Ce, Pr, Nd$ et Pm). وقد استعملنا تقريب كثافة الموضع (LSDA) لدراسة المواد الغير مغناطيسية و استعملنا تقريب كثافة الموضع (LSDA+ U) لدراسة الالكترونات f الشديدة الارتباط للمواد المغناطيسية للعناصر الأرضية النادرة. أولاً قمنا بدراسة الحالة المغناطيسية لهذه المركبات، و تبين أن الحالة الغير مغناطيسية (FM) هي الأكثر استقراراً. و لتوضيح تأثير الايونات الموجبة و السالبة للعناصر الأرضية النادرة و الغاليوم (Ga) قمنا بدراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية كثافة الحالات، بنية عصابات الطاقة لجميع هذه المركبات، الكثافة الشحنة و كثافة السبين و النتائج المتحصل عليها موافقة للدراسة التطبيقية. و لقد تأكدنا من تواجد المغناطيسية و ما يدعى "multiferroïque" في هذه المركبات.



B-cation effect on the electronic and magnetic properties of CeBO₃ (B=Ga, In) compounds from first principles study

W. Hasni^a, A. Boukourt^b, B. Bekkouche^c, S. Kacimi^{a,*}, M. Djermouni^a, A. Zaoui^a

^a Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory, Physics Department, Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, ALGERIA

^b Elaboration Characterization Physico-Mechanics of Materials and Metallurgical Laboratory ECP3M, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University of Mostaganem, Mostaganem 27000, ALGERIA

^c Signals and Systems Laboratory, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University of Mostaganem, Mostaganem 27000, ALGERIA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 August 2011

Received in revised form

16 December 2011

Accepted 19 December 2011

Available online 28 December 2011

Keywords:

DFT+U

High-pressure

Magnetic structure

Electronic properties

Perovskites

Rare earth elements

ABSTRACT

The *ab initio* APW+lo method is used to study the cation effect on the electronic structure of CeBO₃ (B=Ga, In) compounds. High-pressure structural behavior, magnetic phase stabilities and electronic properties of both materials have been investigated. The observed most stable phases are the orthorhombic (Pnma) and hexagonal (P6₃cm) for CeGaO₃ and CeInO₃, respectively. It is shown that the ferromagnetic (FM) state in CeGaO₃ is energetically more favorable than the anti-ferromagnetic (AFM) one, unlike CeInO₃ where the AFM-III configuration is the lowest in energy. LSDA+U calculation shows that the valence band maximum is located at T point and the conduction band minimum is located at the center of the Brillouin zone, resulting in a wide indirect energy band gap of about 3.6 eV in the ferromagnetic ordering CeGaO₃ which is typical of semiconductor with large gap. CeInO₃ compound keeps the metallic character using DFT+U calculation.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Perovskite materials continue to attract the interest of many materials scientists because of the remarkable properties frequently observed in these compounds such as superconductivity [1,2], colossal magneto-resistance [3], transition metal-insulator, piezoelectricity/ferroelectricity [4–6], the ferromagnetism and the half-metallicity [7–9] and other properties [10,11]. We are interested particularly in rare-earth gallates and indates perovskites because of the large variety of the structures, which these compounds could adopt them. This particularity brings to the physicists a supplementary degree of freedom in this area, since it is responsible of the magnetic behaviors and the nature of the materials. The cerium gallate CeGaO₃ has been studied by numerous workers. In 1993, the first study on the CeGaO₃ compound was reported by Tanaka et al. [12]; they studied the crystal structure of tetragonal-P4/mmm CeGaO₃ in more details. Four years afterwards, Shishido et al. [13] confirm this result. In 2002, Stan et al. show that the stability of the cerium gallates is found in the orthorhombic structure with a space group Pnma [14]. Behind this publication, all studies have been realized in the orthorhombic structure [15,16]. Recently, Tohei et al. [17] have described and interpreted the stability and ferroelectric properties of a series of REGaO₃ and REInO₃ (RE=Nd, Sm, Gd, Dy, Er) and their ferroelectricity is described by the displacement of the

heavy atoms compared to the remainder of the unit cell [18,19]. Also, the effect of Hubbard potential on the electronic properties of Neodymium Gallate (NdGaO₃) has been studied by Reshak et al. [20]. Our choice of cerium in this study is based on the insufficiency of works on this element, because it is difficult to work out and to synthesize it that can be explained by instability of its electronic configuration. On the other hand, it is important to announce that there are no theoretical or experimental data for CeInO₃ compound. However, the absence of any information in the literature about *ab-initio* works of these compounds has led us to study these new materials.

In this work, we have performed density functional calculations to prove the B-cation effect on the geometry and electronic structure of CeBO₃ (B=Ga, In) using the WIEN2k code. The exchange and correlation functional was treated by the local density approximations LSDA and LSDA+U since our materials are strongly correlated.

This paper is organized as follows: Section 2 gives a brief description of the model and the method used in the calculations. The calculated results are presented in Section 3 with analyses. A summary is presented in Section 4.

2. Computational details

The calculations have been performed within DFT implemented in the WIEN2k code [21]. Atoms were represented by hybrid

* Corresponding author. Tel.: +213 48 65 03 19; fax: +213 48 57 91 58.
E-mail address: kacimi200x@yahoo.fr (S. Kacimi).