



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

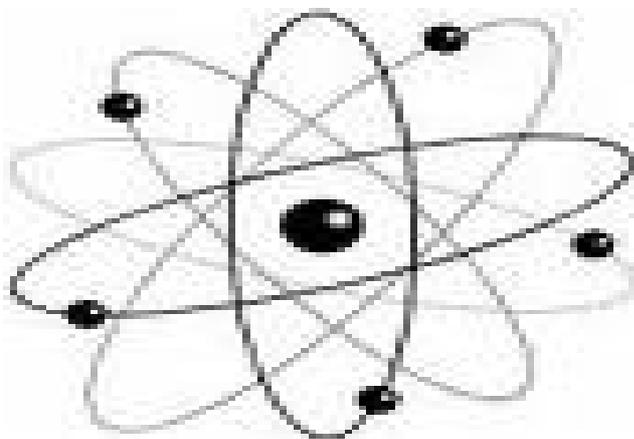


Département des Sciences de la Matière

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

***Etude par DFT des propriétés structurales, électroniques
et élastiques de l'oxyde HoMnO_3***

Présenté par :

Yasmine Berhail

Devant le jury :

Nadjib Melkemi

MCA

Président

Abdelhakim Chadli

MAA

Rapporteur

Abdelouahab Ouahab

Professeur

Examineur

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

** A mon très cher père, ma très chère mère, sans lesquelles ce travail n'aurait jamais atteint son niveau.*

** A mes sœurs Abla, Nouha, Ahlem et Khadidja.*

** A toute ma famille.*

** A tous mes amis, notamment ma chère Hanane.*

** A mon fiancé Yassine.*

Yasmine

Remerciements

*Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de recherche Chimie Moléculaire et Environnement de l'Université Mohamed Khider-Biskra, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie.

*J'exprime tout ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de mémoire, **Dr. Abdelhakim Chadli**, je le remercie d'avoir géré mon travail et par ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse avec beaucoup de patience, ainsi pour sa disponibilité tout au long de la recherche et pour la confiance qu'il m'a accordée.*

Je tiens à remercier aussi l'ensemble des enseignants de Département de sciences de la matière à l'université de Biskra pour leur encadrement tout au long de mes cinq années de formation, et tous les étudiants de la promotion Master Chimie des Matériaux 2019.

*Enfin, j'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres du laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement à l'université de Biskra, où ce travail a été réalisé, notamment son directeur **Pr. Mahmoud Omari** et le chef d'équipe le **Pr. Salah Belaidi** qui m'ont encouragé et soutenue.*

Table des matières

Introduction générale.....	2
Références.....	4
Chapitre I :Généralités sur les pérovskites.....	5
I. Généralités sur la structure pérovskite.....	6
I.1. Description de la structure pérovskite.....	6
I.2. La structure pérovskite idéale.....	6
I.3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....	7
a. Facteur de Goldschmidt :(Influence de la taille des cations A et B).....	8
b. L'ionicité des liaisons anions-cations.....	9
I.4.Classes des pérovskites.....	9
I.4.1. Pérovskite tétragonale.....	9
I.4.2. Pérovskite Rhomboédrique.....	10
I.4.3. Pérovskite Orthorhombique.....	11
I.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique.....	11
I.4.5. Polymorphisme.....	11
I.5. Les propriétés physico-chimiques des pérovskites et leurs applications.....	12
I.5. 1. Energie des bandes.....	12
I.5.2. La piézoélectricité.....	13
I.5.3.La pyroélectricité.....	14
I.5.4.Le ferromagnétisme.....	14
I.5.5.La ferroélastique.....	15
I.5.6.La ferroélectrique.....	15
II. les pérovskites multiferroïques.....	16
III. Techniques d'élaboration de matériaux.....	16
III.1. Synthèse par voie solide.....	16
a. Matières premières :.....	17
b. Mélange, Broyage :.....	17
c. Calcination :.....	17
d. Rebroyage :.....	17
III.2. Méthode sol-gel.....	18
III.3. Méthode de Co-précipitation.....	19
Références.....	20

Table des matières

Chapitre II : Le cadre théorique	22
I. Historique.....	23
II. Fondements de la chimie quantique.....	23
II.1. Equation de Schrödinger.....	23
II.2. Approximations de bases.....	24
II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	24
II.2.2. L'approximation à un électron (électrons indépendants).....	25
II.2.3. L'approximation LCAO.....	26
III. Les méthodes de calcul.....	26
- Méthodes <i>ab initio</i>	27
III.1. La méthode de Hartree-Fock.....	27
- Méthode de Hartree-Fock-Roothaan.....	29
- La méthode du champ auto-cohérent (SCF).....	29
III.2. Les Méthodes Post-Hartree-Fock (traitement de la corrélation électronique).....	30
III.2.1. L'approche perturbative de la fonction d'onde.....	31
- La méthode perturbative Møller-Plesset.....	31
III.2.2. Les Méthodes Multi-Configurationnelles.....	32
- L'interaction de Configurations.....	32
III.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	33
III.3.1. Fondements théoriques de la DFT.....	34
a. Hamiltonien et densité électronique	34
b. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	34
c. Equations de Kohn-Sham.....	35
III.3.2. Fonctionnelles utilisées (Traitement de terme d'échange et corrélation).....	36
a. Approximation de la densité locale (LDA)	36
b. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	37
III.4. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	38
- La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW).....	39
III.5. Le code Wien2k.....	40
Références.....	42
Chapitre III : Etude des propriétés structurales, électronique, magnétique et élastique du composé HoMnO₃	44
I. Introduction.....	45
II.1. Détails de calcul.....	46
II.2. Test de convergence.....	47
II.3. Propriétés structurales de HoMnO ₃	49

Table des matières

II.4. Propriétés électroniques et magnétique de HoMnO_3	52
II.4.1. Propriétés électroniques de HoMnO_3	52
a. La structure de bande.....	52
b. Densité d'états électroniques DOS :.....	57
c. la densité électronique :.....	60
II.4.2. Propriétés magnétiques de h- HoMnO_3	61
II.5. Propriétés élastiques de h- HoMnO_3	62
Références.....	67
Conclusion générale.....	69

Liste des figures

Figure I. 1: Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale ABO_3	7
Figure I. 2: Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique	8
Figure I. 3: Phases quadratique et cubique dans le $BaTiO_3$	10
Figure I. 4: Exemple de la structure pérovskite rhomboédrique de la $LaAlO_3$	10
Figure I. 5: Exemple de la structure pérovskite $GdMnO_3$ de type Orthorhombique	11
Figure I. 6 : Les changements cristallographiques de l'oxyde $BaTiO_3$	12
Figure I. 7 : Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semi-conducteurs et conducteurs...13	
Figure I. 8 : Effet piézoélectrique direct (à gauche) et inverse (à droite).....	14
Figure I. 9 : Représentation de l'ordre ferromagnétique	15
Figure I. 10 : Déformation ferroélastique de la pérovskite $SrTiO_3$	15
Figure III. 11 : Etapes de la voie de synthèse sol – gel	18
Figure III. 1: Configurations en interaction Simple et Double	33
Figure III. 2 : Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II))	38
Figure I. 1 : Evolution du rayon ionique de la terre rare.....	45
Figure I. 2 : Schéma de la structure cristallographique des composés $h-RMnO_3$	46
Figure II. 3 : La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k	49
Figure II.4 : Etude de la convergence de l'énergie en fonction de $R*K_{max}$ (RK_{max}).....	49
Figure II. 5 : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux configurations ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM).....	51
Figure II.6: La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a dans les deux configurations ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM).....	51
Figure II. 7 : Zone de Brillouin pour le réseau hexagonale suivant les points- k de haute symétrie : Γ - M - K - Γ - A - L - H - A/L - M/K - H	53
Figure II. 8 : Structures de bande calculées de $HoMnO_3$ _FM en utilisant GGA.....	55
Figure II. 9 : Structures de bande calculées de $HoMnO_3$ _FM en utilisant TB-mBJ.....	55
Figure II. 10: Structures de bande calculées de $HoMnO_3$ _AFMen utilisant GGA.....	56
Figure II. 11 : Structures de bande calculées de $HoMnO_3$ _AFMen utilisant TB-mBJ.....	56
Figure II. 12: Densité d'états Totale et Partielle des états de $HoMnO_3$ calculée par GGA et TB-mBJ pour les spins up et dn dans la phase FM.....	58
Figure II. 13: Densité d'états Totale et Partielle des états de $HoMnO_3$ calculée par GGA et TB-mBJ pour les spins up et dn dans la phase AFM.....	59
Figure II. 14: La densité de charge dans les deux configurations FM et AFM.....	60
Figure II. 15 : La variation du moment en fonction du volume.....	62
Figure II. 16 : Energie de déformation en fonction du paramètre de déformation pour les cinq déformations différentes du cristal $h-HoMnO_3$ ferromagnétique en utilisant FP-LAPW.....	64

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t	9
Tableau I. 2 : Exemples des pérovskites et leurs domaines d'application.....	12
Tableau II. 1 : L'étude de convergence de E vs nkpt (R_Kmax= 6).....	48
Tableau II. 2 : L'étude de convergence de E vs R_Kmax(nkpt= 24).....	48
Tableau II. 3 : Paramètres de maille expérimentaux et calculés (Å), le rapport c/a , le volume V, dans les deux phases (FM et AFM).....	50
Tableau II. 4 : Positions atomiques expérimentales et calculées, dans les deux phases (FM et AFM).	51
Tableau II. 5 : Energies des bandes interdites en eV.....	57
Tableau II. 6 : Le moment magnétique total et partiel (μ_B) de HoMnO_3 par maille élémentaire.....	61
Tableau II. 7 : Relations entre les matrices de déformation et les constantes élastiques C_{ij} pour le système hexagonal.....	63
Tableau II. 8 : les constants élastiques calculés (GPa) de h- HoMnO_3 en utilisant FP-LAPW-GGA...	65
Tableau II. 9 : Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de.....	66

Liste des abréviations

Liste des abréviations

AFM: Antiferromagnétique.

APW: Ondes Planes Augmentées, En anglais: Augmented Plane Wave.

DFT: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, En anglais: Density Functional Theory.

DOS: Densités des Etats, En anglais: Density Of States.

E_{XC}: Energie d'échange-corrélation, En anglais: Exchange-Corrélation energy.

FM: ferromagnétique.

FP-LAPW: Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total.

En anglais: Full Potential Linearized Augmented Plane Wave.

GGA: Approximation du Gradient Généralisé.

En anglais: Generalized Gradient Approximation.

HF: Hartree-Fock.

KS: Kohn et Sham.

LAPW: Ondes Planes Augmentées Linéarisées.

En anglais: Linearized Augmented Plane Wave.

LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals.

LDA: Approximation de la Densité Locale.

En anglais: Local Density Approximation.

LSDA: Approximation de la Densité de Spin Locale.

En anglais: Local Spin Density Approximation.

MBJ: Potentiel de Becke et Johnson modifié « En anglais: Modified Becke-Johnson.

MRC: La Magnétorésistance Colossale « En anglais: Colossal Magneto Résistance CMR.

MT: Muffin-Tin.

OA: Orbitale atomique.

OM: Orbital moléculaire.

R_{MT}: Rayon de Muffin-tin.

SCF: Champs Auto-Cohérente, En Anglais: Self-Consistent Field.

t: Facteur de tolérance, En anglais: Tolérance factor.

TB-mBJ: Potentiel de Becke et Johnson (Tran-Blaha modifié).

En anglais: Tran-Blaha modified Becke Johnson Potentiel.

TDOS/PDOS: Densité d'états totale / partielle.

En anglais: Total / Partial density of states.

A decorative border in a light orange color, resembling a scroll. It has a vertical bar on the left side and a small circular flourish at the top right corner.

Introduction générale

Introduction générale

La science des matériaux est un domaine qui traite de la découverte, le développement et de la caractérisation des matériaux, ou même la synthèse de nouveaux. C'est une science multidisciplinaire impliquant différents domaines de la connaissance tels que la physique, la chimie ou bien la chimie-physique. Elle se concentre sur l'étude des caractéristiques les plus importantes des matériaux telles que leurs propriétés mécaniques, chimiques, électriques, thermiques, optiques et magnétiques, etc... Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique et la microstructure, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la microstructure et les propriétés physico-chimiques des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux.

Actuellement, il est possible de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des modélisations ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable.

Les techniques de calcul des différentes propriétés mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, ... des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Parmi les méthodes ab-initio, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), est l'une des plus connues et les plus précises actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes [1, 2].

Les oxydes mixtes de type pérovskite de formule ABO_3 font partie des matériaux d'intérêt scientifiques et technologique, qui forment l'une des principales familles d'oxydes cristallins [3]. La famille des pérovskites ABO_3 présente une variété de propriétés : Ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité, optique non linéaire, supraconductivité, magnétorésistance géante, transition métal-isolant ... Cette diversité est en partie due à la possibilité de modifier par substitution chimique la structure cristallographique et ainsi le comportement des électrons

des métaux de transition occupant généralement les sites B[2]. Nous proposons dans ce travail une étude ab initio visant un oxyde à base de manganèse de formule RMnO_3 (R = terres rares). Cette famille de matériaux forme un groupe attrayant et offrant une vaste gamme d'applications potentielles, surtout dans la spintronique, qui est l'abréviation de Spin Transfer Electronique. Ce terme a été introduit en 1996 pour développer à la fois une mémoire vive magnétique non volatile (MRAM) et des capteurs magnétiques pour des applications bien ciblées [4]. Cependant, ce domaine de la technologie a réellement débuté avec la découverte de la magnétorésistance colossale (CMR) (ou géante (GMR)) et les effets multiferroïques dans ces matériaux [5].

Le matériau HoMnO_3 qui appartient à la famille RMnO_3 forme l'objet de notre travail, il cristallise dans système hexagonal à température ambiante (groupe d'espace $P6_3cm$) [6], l'intérêt de ce matériau est largement dû à la coexistence de l'ordre ferromagnétique (ou AFM) et ferroélectriques. Son grand moment magnétique due aux éléments de Ho et Mn [7], élucide le caractère ferromagnétique, ainsi sa nature semi-métallique, rend le matériau de HoMnO_3 un candidat majeur pour des applications de spintronique pour le stockage des données ou des informations [8, 9].

Dans cette étude, on s'intéresse à l'étude structurale, étude des propriétés électroniques et magnétiques, élastique de ce composé, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité basant sur la méthode FP-LAPW-GGA implémentée dans le code Wien2k.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres, dans le premier chapitre, un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes de type pérovskite : la structure, les classes et quelques propriétés physico-chimique.

Le chapitre deuxième contient le cadre théorique, et présente les fondements théoriques de l'outil de la simulation quantique utilisé, à savoir la méthode FP-LAPW basée sur la fonctionnelle de la densité DFT.

Le troisième chapitre consacré aux résultats obtenus pour le composé étudié par la méthode utilisée FP-LAPW. Cette partie est destinée à l'étude des propriétés structurales de composé HoMnO_3 et calculs de propriétés électroniques, magnétiques et élastiques de ce composé.

Références

- [1] S. Reguie (2012), Etude et modélisation du composé CuInS_2 pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire, Mémoire de magister, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [2] S. Benotmane (2013), Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO_3 , Mémoire de master, Université Tahar Moulay, Saida.
- [3] K. Adaika (2015), synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [4] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. Von Molnar, M. L. Roukes, *Science*, 294, 1488-1495, (2001).
- [5] M. Chandra, k. Padmavathiy, j. G. Park et P. V Reddy, *Modern Physics Letters B*17, 1119-1125, (2003).
- [6] K. Uusi-Esko, J. Malm *et al*, *Materials Chemistry and Physics*, 112, 1029-1034, (2008).
- [7] A. Munuoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martinez, et M. T. Fernandez-Diaz, *Chem. Mater*, 13, 1497-1505, (2001).
- [8] T. Kimura *et al*, *Nature*, 426, 55, (2003).
- [9] T. Lottermoser *et al*, *Nature*, 430, 541,(2004).

A decorative border in a light brown color, resembling a scroll, frames the text. It has rounded corners and a small loop at the top right and bottom left.

Chapitre I

Généralités sur les pérovskites

I. Généralités sur la structure pérovskite

I.1. Description de la structure pérovskite

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 qu'il a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich Perovski. La maille typique d'une pérovskite à une symétrie cubique, 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), un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxyde. L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B [1].

I.2. La structure pérovskite idéale

La pérovskite idéale ABO_3 a une structure cubique est décrite dans le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation, B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées. Cette structure peut être aussi représentée en faisant une translation de l'arête a de $a/2$ selon les trois axes x , y et z , ce qui permet d'avoir l'atome B au sommet de la maille (Figure I.1).

En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la Première (Figure. I.1(a)) A se trouve à l'origine, dans la position $(0, 0, 0)$, B se trouve au centre du cube, dans la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, et les oxygènes se trouvant au milieu de chaque face, dans la position $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Dans la deuxième façon (Figure. I.1(b)), l'origine est déplacée d'un vecteur $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, ce qui amène A à occuper la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, B la position $(0, 0, 0)$, les oxygène se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position $(0, 0, \frac{1}{2})$ [2].

Une classification des pérovskites peut également être proposée en fonction de la nature des sites A et B qui la compose. On peut distinguer deux types de pérovskites :

- 1- Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les pérovskites simples : $PbTiO_3$, $YMnO_3$, $KNbO_3$, ...
- 2- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, ... [3].

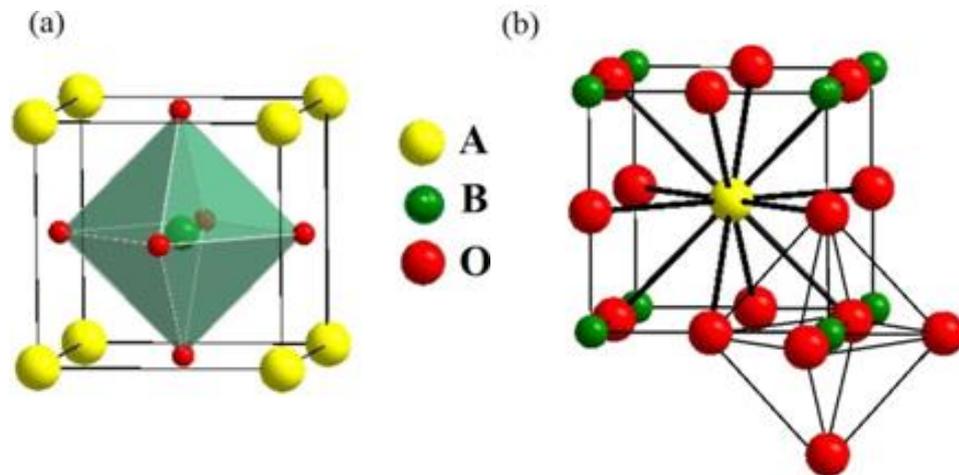


Figure I. 1: Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale ABO_3 .

(a) : Le sommet du cube est occupé par A ; (b) : Le sommet du cube est occupé par B [2].

❖ La valence des cations A et B

Dans la structure ABO_3 , les cations A et B peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, afin de remplir sa couche électronique 2p, mais la charge globale de la structure reste nulle. Ainsi la somme de la valence des cations A et B doit être de +6 pour compenser celle des trois oxygènes (-6) qui reste fixe. L'état de valence des cations A et B pourra différer d'une pérovskite à l'autre et donner lieu par exemple, aux configurations suivantes :

- $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$: $KNbO_3$,
- $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$: $SrTiO_3$,
- $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$: $LaTiO_3$,

Il faut noter que cette représentation de 6 électrons localisés sur les atomes d'oxygènes et 6 trous sur les cations est très simplifiée, en effet les charges sont plutôt divisées sur l'ensemble de la structure et redistribuée dans le système [1].

I.3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

Il existe deux paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite :

a. Facteur de Goldschmidt :(Influence de la taille des cations A et B)

Gold Schmidt, a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite. La symétrie cubique de la structure pérovskite idéale peut être abaissée selon la nature chimique des cations A et B. [1], La stabilité de ce type de structure est gouvernée par l'inégalité : $0,85 \leq t \leq 1$ où le facteur de tolérance de Gold Schmidt t est défini par :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

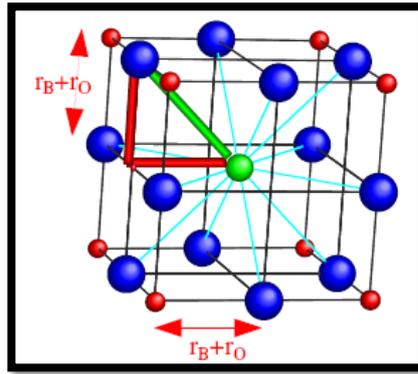


Figure I. 2 : Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique [4].

Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordination 12 et les cations B sur les sommets (figure I.2). Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$ (r : rayon de chaque ion). On peut alors écrire : $2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2$, soit $\sqrt{2}(r_B + r_O) = (r_A + r_O)$,

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

$$\text{Alors que } \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = t \neq 1, \text{ pour des structures formées ou distordues,}$$

Chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale, et en fonction de la valeur du facteur de tolérance on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant [4] :

Tableau I.1 : Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t [1].

Valeur de t	Symétrie observée
$t < 0.85$	Fluorine ou hexagonale
$0.85 < t < 0.9$	orthorhombique
$0.9 < t < 1$	rhomboédrique
$t = 1$	Cubique
$1 < t < 1.06$	hexagonale

b. L'ionicité des liaisons anions-cations

Le second critère de stabilité de la structure pérovskite est l'ionicité de la liaison anion-cation, le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un caractère ionique fort. Le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit par la formule suivante :

$$\chi = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2}$$

Où : (χ_{A-O}) et (χ_{B-O}) sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O et entre B et O [5].

I.4. Classes des pérovskites

Pas mal d'études ont été en mesure de déterminer plus précisément d'autres structures des pérovskites qui peuvent ensuite être utilisés comme base d'applications technologiques. Parmi ces structures, on trouve, pérovskite orthorhombique, rhomboédrique, tétraédrique ou même hexagonale, ...

I.4.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du $BaTiO_3$ ferroélectrique à une température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ (tandis que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA [5].

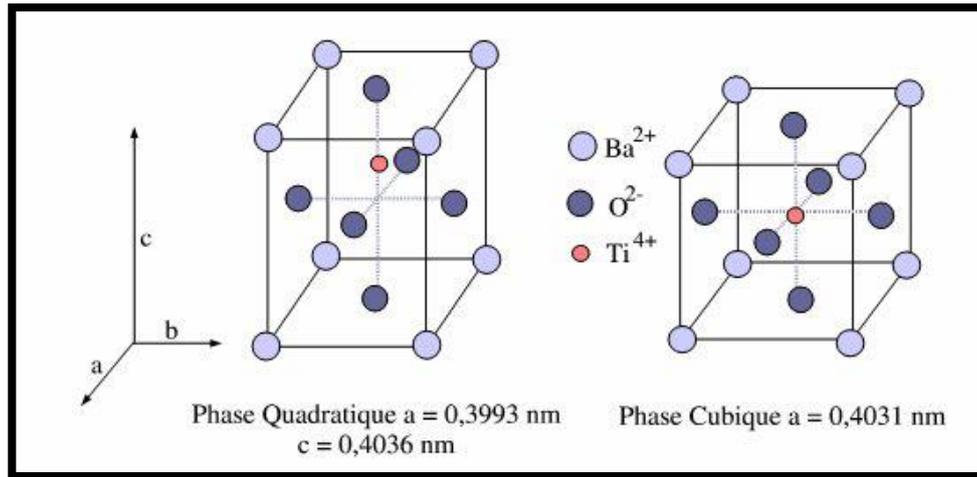


Figure I. 3: Phases quadratique et cubique dans le BaTiO_3 [6].

I.4.2. Pérovskite Rhomboédrique

Une autre distorsion est également possible résulte en une structure rhomboédrique caractérisée par trois paramètres de longueurs égales, $a = b = c$, et trois angles α, β, γ égaux, mais différents de $\pi/2$ (90°). La structure rhomboédrique est représentée sur la figure I. 4. Parmi les exemples qui cristallisent dans cette structure ; SmAlO_3 ($R\bar{3}m$) avec $a = 5.316\text{\AA}$ et $\alpha = 60.19^\circ$ [7], LaCoO_3 ($R\bar{3}c$) avec $a = 5.3416\text{\AA}$ et $\alpha = 60.99^\circ$ [8].

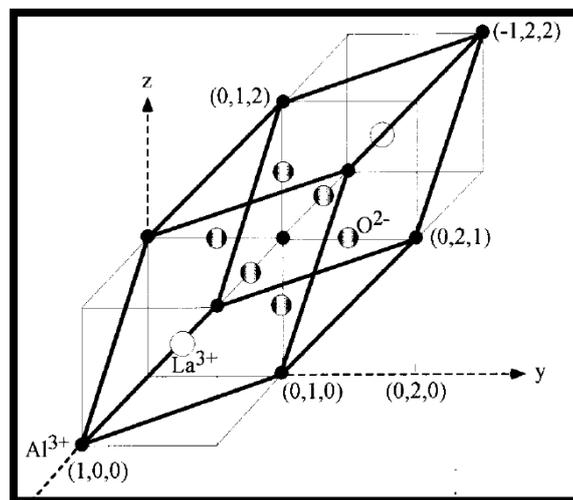


Figure I.4 : Exemple de la structure pérovskite rhomboédrique de LaAlO_3 [9].

I.4.3. Pérovskite Orthorhombique

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

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 ... etc [3].

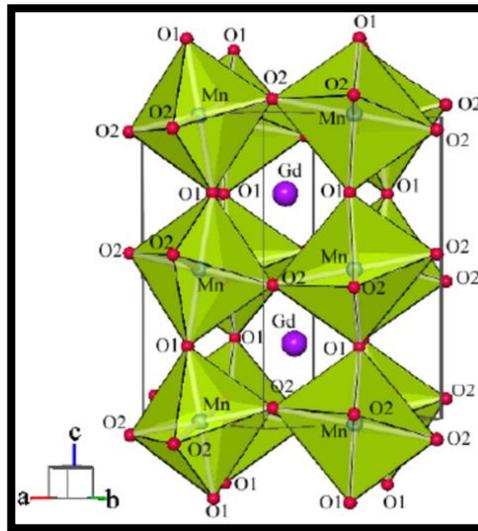


Figure I. 4: Exemple de la structure pérovskite GdMnO_3 de type Orthorhombique [10].

I.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo-maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [3].

I.4.5. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation de température :

Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique [3].

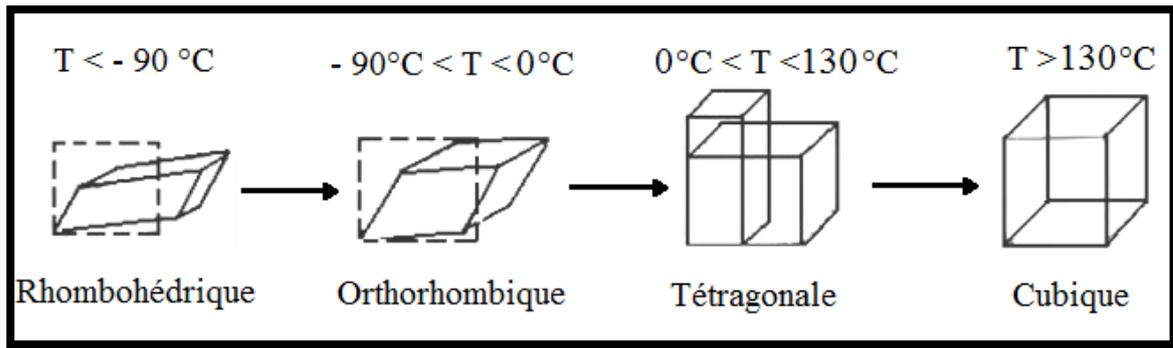


Figure I. 5 : Les changements cristallographiques de l'oxyde $BaTiO_3$ [3].

I.5. Les propriétés physico-chimiques des pérovskites et leurs applications

Les pérovskites sont des caméléons inorganiques grâce à la diversité des propriétés physico-chimiques qu'elles leur procèdent (tableau I.2), soit comme des réducteurs, catalyseurs, photocatalyseurs, conducteurs ou semi-conducteurs, ferroélectriques, ou piézoélectrique, ... etc.

Tableau I.2 : Exemples des pérovskites et leurs domaines d'application.

Pérovskite	Applications
$AMnO_3$ (A=Y, Sc ou Bi). [11]	Ferroélectrique
$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, $PbTiO_3$. [12]	Piézoélectrique
$SrTiO_3$. [13]	Semi-conducteur
$AGaO_3$ (A=La, Pr ou Nd). [14]	Supra-conducteur
$SrCeO_3$. [15]	Conducteur photonique
$RMnO_3$ (R=Y, Lu, Ho,...). [16]	Magnéto-résistance-géante (MRC)
$La_{1-x}Sr_xCoO_3$ [17]	Catalytique
$BaNiO_3$, $LaFeO_3$. [18], [19]	Photo-catalytique
$SrVO_3$. [20]	Optique, Magnétique

I.5. 1. Energie des bandes

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes qui sont les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs.

Les propriétés électriques d'un matériau sont fonction des populations électroniques des différentes bandes permises. La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande. Sous l'action du champ électrique appliqué au matériau l'électron acquiert une énergie cinétique dans le sens opposé au champ électrique. Considérons à présent une bande d'énergie vide, il est évident de par le fait qu'elle ne contient pas d'électrons, elle ne participe pas à la formation d'un courant électrique. Il en est de même pour une bande pleine.

En effet, un électron ne peut se déplacer que s'il existe une place libre (un trou) dans sa bande d'énergie. Ainsi, un matériau dont les bandes d'énergie sont vides ou pleines est un isolant. Une telle configuration est obtenue pour des énergies de gap supérieures à $\sim 6\text{eV}$, car pour de telles énergies, l'agitation thermique à 300K , ne peut pas faire passer les électrons de la bande de valence à celle de conduction par cassure de liaisons électronique. Les bandes d'énergie sont ainsi toutes vides ou toutes pleines [21].

Un semi-conducteur est un isolant pour une température de 0K . Cependant ce type de matériau ayant une énergie de gap plus faible que l'isolant ($\sim 1\text{eV}$), aura de par l'agitation thermique ($T = 300\text{K}$), une bande de conduction légèrement peuplée d'électrons et une bande de valence légèrement dépeuplée. Sachant que la conduction est proportionnelle au nombre d'électrons pour une bande d'énergie presque vide et qu'elle est proportionnelle au nombre de trous pour une bande presque pleine, on déduit que la conduction d'un semi-conducteur peut être qualifiée de «mauvaise».

Pour un conducteur, l'interpénétration des bandes de valence et de conduction implique qu'il n'existe pas d'énergie de gap. La bande de conduction est alors partiellement pleine (même aux basses températures) et ainsi la conduction du matériau est « élevée » [22].

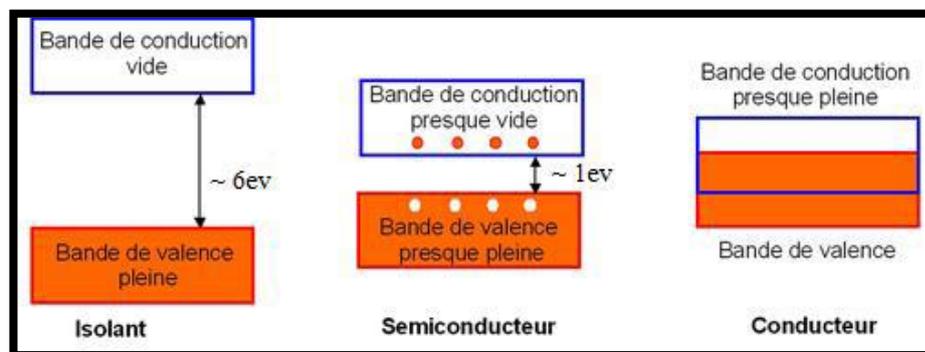


Figure I. 6 : Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semi-conducteurs et conducteurs [21].

I.5.2. La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possède certains matériaux (cristaux, céramiques, ou polymères), à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique. C'est l'effet piézoélectrique direct. Une polarisation électrique est alors induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique). Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Il existe un effet réciproque encore appelé effet piézoélectrique inverse. Dans ce cas, l'application d'un champ électrique externe provoquera

une déformation mécanique du matériau. Les effets piézoélectriques direct et inverse sont schématisés dans les (figures I.8) [23].

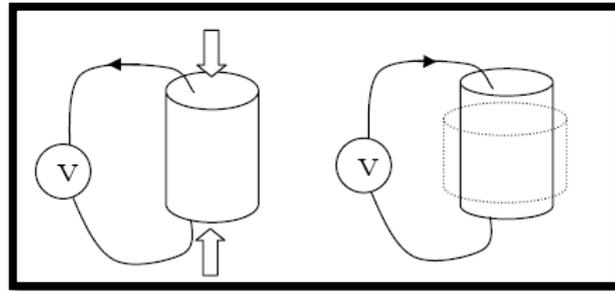


Figure I. 7 : Effet piézoélectrique direct (à gauche) et inverse (à droite) [24].

I.5.3. La pyroélectricité

La pyroélectricité est par définition la relaxation de charges électriques due à la variation thermique au sein du matériau. Les matériaux pyroélectriques constituent une sous classe des matériaux piézoélectriques. Cette classe est polaire c'est à dire que ces matériaux manifestent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique externe appliqué. Cette polarisation varie avec la température [3].

❖ Applications des matériaux piézoélectriques et pyroélectriques :

- * Les générateurs de puissance,
- * Les matériaux composites,
- * Les systèmes de commande,
- * Les hauts parleurs pour très hautes fréquences acoustiques,
- * Les systèmes de réglage vidéo [25].

I.5.4. Le ferromagnétisme

Est la plus ancienne des propriétés ferroïques connues, utilisée par exemple dans la boussole inventée par les Chinois en 100 avant J.C. Un matériau ferromagnétique montre une aimantation M spontanée qui peut être contrôlée par l'application d'un champ magnétique H . Le mouvement des électrons dans le nuage électronique est responsable de l'existence d'un magnétisme dit orbital, alors que leur rotation sur eux-mêmes est responsable du magnétisme de *spin* qui est généralement l'effet prépondérant, (Figure I.9) [26].

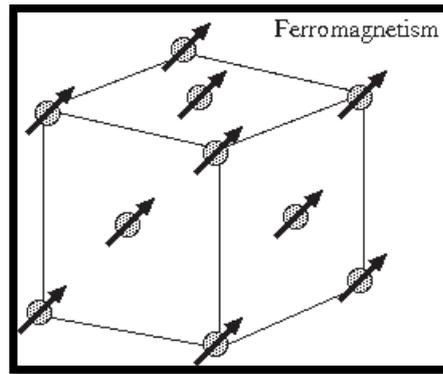


Figure I. 8 : Représentation de l'ordre ferromagnétique [26].

I.5.5. La ferroélasticité

Un solide cristallin est dit ferroélastique lorsqu'il possède plusieurs états stables énergétiquement équivalents tels que le passage de l'un à l'autre s'effectue par application d'une contrainte mécanique externe. Un tel effet ne peut apparaître que lorsque les déplacements atomiques qui en résultent sont très faibles ($\Delta z \approx 0,1 \text{ \AA}$). La figure ci-dessous illustre le mécanisme microscopique d'une déformation ferroélastique permanente, même en absence d'une contrainte, à l'exemple de la pérovskite SrTiO_3 . Tout comme pour les autres propriétés ferroïques, un cycle d'hystérésis ferroélastique est ainsi obtenu en appliquant un cycle de contrainte uniaxiale (Figure I.10) [26].

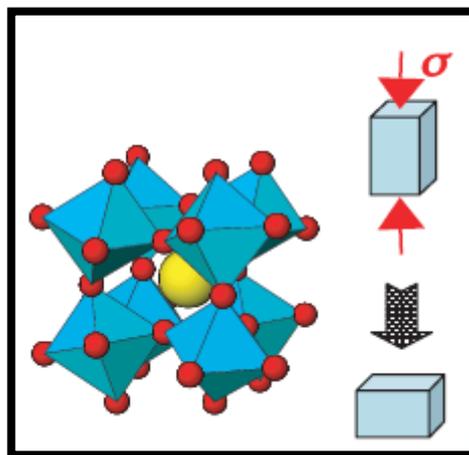


Figure I. 9 : Déformation ferroélastique de la pérovskite SrTiO_3 [26].

I.5.6. La ferroélectricité

On désigne sous le terme «ferroélectrique » un matériau qui possède une polarisation spontanée, dont la direction de polarisation peut être renversée sous l'action d'un champ électrique. Expérimentalement, il est possible de mettre en évidence le caractère ferroélectrique

d'un matériau en mesurant l'évolution de sa polarisation en fonction d'un champ électrique variable [26].

II. les pérovskites multiferroïques

Un matériau est généralement considéré comme « fonctionnel » s'il possède une propriété physique utilisable dans une application. Actuellement, un grand nombre de recherches se concentrent sur l'étude de matériaux multifonctionnels, dans lesquels plusieurs propriétés peuvent être potentiellement exploitées. Une des questions clés pour le futur développement et la compréhension des matériaux multifonctionnels concerne le couplage mutuel entre les différentes propriétés physiques. Les multiferroïques sont des matériaux multifonctionnels par excellence, puisqu'ils possèdent simultanément plusieurs propriétés dites ferroïques : ferromagnétisme, ferroélectricité et/ou ferroélasticité.

Le préfixe Ferro fait historiquement référence au fer, qui montre une aimantation spontanée M qui peut être contrôlée (et notamment être renversée) par un champ magnétique. De la même manière, la polarisation électrique P d'un matériau ferroélectrique est contrôlée par un champ électrique, de même que la déformation ferroélastique e_{ij} l'est par une contrainte mécanique. La classe des multiferroïques a été élargie aux matériaux présentant des propriétés antiferroïques : antiferromagnétisme, antiferroélectricité [26].

La première famille est appelée « multiferroïques de type I » et englobe les matériaux dont la ferroélectricité et le magnétisme apparaissent indépendamment l'un de l'autre. La deuxième famille est nommée « multiferroïques de type II ». Leur caractère ferroélectrique existe uniquement à cause des arrangements magnétiques particuliers [27].

III. Techniques d'élaboration de matériaux

III.1. Synthèse par voie solide

La synthèse des oxydes (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier [28].

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. la température retenue avoisine, en général

1000°C. L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires [28].

a. Matières premières : Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 µm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [28].

b. Mélange, Broyage : Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction [28].

c. Calcination : Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau [28].

d. Rebroyage : Après le traitement thermique, la poudre est re-broyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [28].

Cette méthode soit très répandue, elle est associée à plusieurs inconvénients notamment.

- Utilisation des hautes températures, donc pertes de beaucoup d'énergie,
- Lenteur des réactions à l'état solide,
- Hétérogénéité du produit formé avec formation de phases non désirés,
- Coût de revient élevé.

Pour éviter ces inconvénients et améliorer la qualité du produit synthétisé, on fait appel à des méthodes telles que les techniques hydrothermales ou la méthode sol-gel [29].

III.2. Méthode sol-gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». L'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ».

La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par l'aggravation. Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel, elle se poursuit. Il existe deux voies de synthèse sol-gel :

- **Voie inorganique** ou **colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates...) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.
- **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées dans la Figure III.12 [30].

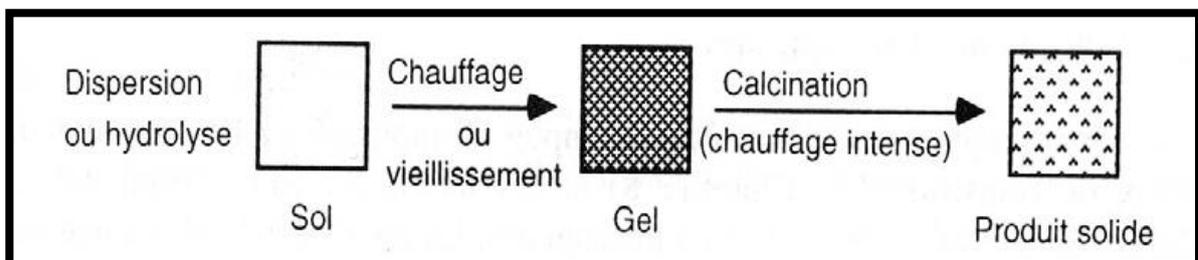


Figure III. 10 : Etapes de la voie de synthèse sol – gel [25].

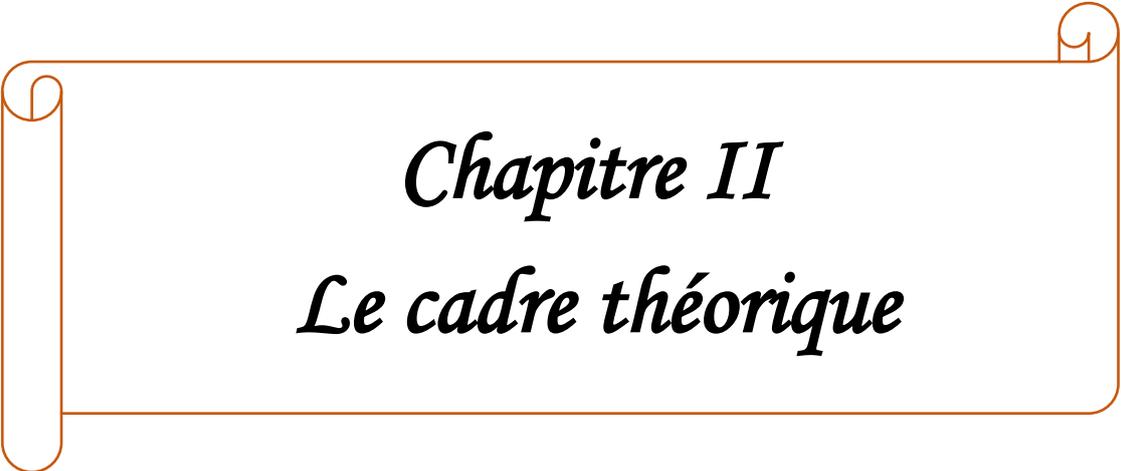
III.3. Méthode de Co-précipitation

Ce procédé est le plus ancien dans les techniques de préparation de céramique par voie chimique. La synthèse par Co-précipitation consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces, à partir des précurseurs (les alcoxydes, les nitrates ou les chlorures....) en utilisant une base (KOH ou NaOH), pour obtenir la co-précipitation (insolubilisation par effet d'ions communs). Après filtration et lavage, on obtient un précipité qui est séché et décomposé thermiquement en oxydes mixtes. Cette méthode permet l'obtention de cristaux très fins. Concernant les inconvénients et les avantages de cette méthode, nous pouvons écrire que la poudre ainsi préparée par co-précipitation est de bonne qualité, avec des particules très fines et la température de calcination est très basse. Mais cette méthode est plus couteuse que les autres méthodes précédemment présentées et la gamme de valeur du PH doit être extrêmement sensible afin de précipiter les constituants. Tout au long du processus, il faut contrôler en permanence la valeur exacte du PH de la solution pour la précipitation. Enfin, cette méthode est caractérisée par des réactions chimiques très compliquées [23].

Références

- [1] K. Adaïka (2015), synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [2] C. Perca (2007), Structure cristalline et magnétique de pérovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$ (où $d=0$ et 0.5), Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay, France.
- [3] M. Lebid (2012), Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 , mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [4] J. Ciprian Bogdan (2005), Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnétorésistives dérivées de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay, France.
- [5] R. Hasseni (2013), Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde, mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [6] H. Lidjici (2011), Étude ; Elaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine.
- [7] S. Geller, *Acta Crystallog*, 10, 243, (1957).
- [8] G. Thornton, B. C. Tofield, and A. W. Hewat, *Journal of Solid State Chemistry*, 61(3), 301–307, (1986).
- [9] E. Taspınar and A. Cuneýt Tas, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(1), 133–41, (1997).
- [10] I. Gelard (2009), Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO_3 – Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques, Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay, France.
- [11] G. A. Smolenskii and V. A. Bokov, *J. Appl. Phys.*, 35, 915, (1964).
- [12] G. R. Fox and S. B. Krupanidhi, *J. Appl. Phys.*, 74, 1949, (1993).
- [13] A. Guerrero and J. Bisquert., *Current Opinion in Electrochemistry*, 2, 144–147, (2017).
- [14] L. Vasylechko, L. Akselrud et al, *Journal of Alloys and Compounds*, 297, 46–52, (2000).
- [15] G. C. Mather, F. M. Figueiredo et al. *Inorg. Chem.*, 47, 921-929, (2008).
- [16] K. Uusi-Esko, J. Malm et al, *Materials Chemistry and Physics*, 112, 1029, (2008).
- [17] T. Nakamura, M. Misono, T. Uchijima, Y. Yoneda, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1679, (1980).
- [18] H. Fujito, H. Kunioku, D. Kato et al, *J Am Chem Soc*, 138, 2082–2085, (2016).
- [19] S. Li, L. Jing, *Materials Research Bulletin*, 42, 203–212, (2007).
- [20] P. Dougier, *Journal of Solid State Chemistry*, 14, 247-259, (1975).

- [21] I. Chadli (2017), Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol-gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [22] http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_02.html.
- [23] F. Z. Fadil (2012), Synthèse et Caractérisation des Matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines, Thèse de doctorat, L'Université Sidi Mohamed Ben Abdallah de Fès l'Université de Lorraine-France.
- [24] M. Ragheb (2013), Modélisation des propriétés des matériaux ferroélectriques displacifs monocristallins, Thèse de doctorat, l'Université Nantes Angers Le Mans, France.
- [25] D. talantikite (2008), Synthèse et Caractérisations de phases oxyfluorées dérivées de pérovskites $ATiO_3$: A = Ca, Sr, Ba, Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie houari Boumediene, Alger.
- [26] J. Kreisel, W. Kleemann, R. Haumont, Reflets de la Physique 8 (2008) 10-13.
- [27] S. Mansouri (2015), Etude magnéto-optique des composés multiferroïques : $DyMnO_3$ et $TbMn_2O_5$, Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke.
- [28] M. Lebid (2012), Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [29] M. Najim (2016), Synthèse et caractérisation de titanate de plomb pur dopé au magnésium & Etude du ciment chirurgical de type AMPLIFIX1, mémoire de master, Université Sidi Mohammed Ben Abdallah, Fès, Maroc.
- [30] N. Madoui (2017), Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.



Chapitre II
Le cadre théorique

I. Historique

Les fondements de la Chimie Quantique sont apparus et se sont beaucoup développés dans les années 1920 grâce à des scientifiques comme Bohr, Schrödinger, Born, Oppenheimer, Hartree ou encore Slater. En 1930, Hartree et Fock ont développé la méthode du champ auto-cohérent qui permet d'effectuer les premiers calculs *ab initio* sur des systèmes diatomiques. Il fallut attendre les années 1950 pour que l'ordinateur fasse son apparition. En 1964, Hohenberg et Kohn ont défini un théorème, c'est bien la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les méthodes semi-empiriques et l'utilisation des bases de fonction gaussiennes se sont particulièrement développées dans les années 1970 et 1980. Avec la forte augmentation de la puissance de calcul, la modélisation s'est invitée dans nos ordinateurs à partir des années 1990. En 1993 apparaît la méthode B3LYP, méthode hybride qui permet d'effectuer des calculs DFT. En 1998, le prix Nobel de chimie a été décerné à John. A. Pople et Walter Kohn pour leurs travaux dans le domaine de la chimie informatique et la modélisation moléculaire (Chimie quantique) [1].

II. Fondements de la chimie quantique

II.1. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la mécanique quantique, comme la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires). Cette équation a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926. L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi Mécanique Ondulatoire [2]. La résolution de cette équation dépend des approximations utilisées. Il s'agit de rechercher les solutions de l'équation suivante :

$$\hat{H}\{\vec{r}_i\} \Psi \{\vec{R}_i\} = E\Psi \{\vec{R}_i\} \quad (\text{II.1})$$

$$\{\vec{r}_i\} = \{\chi_i, y_i, z_i\}, \{\vec{R}_i\} = \{\chi_i, y_i, z_i, \sigma_i\}$$

C'est une équation aux valeurs propres, dont \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, Ψ représente une fonction d'onde polyélectronique dépendant des variables d'espace et de spin, et E est l'énergie totale du système [3].

L'hamiltonien \hat{H} associé à un système à plusieurs particules en interaction (N noyaux et n électrons) est défini par la somme de cinq termes (terme relatif à l'énergie cinétique des noyaux, terme relatif à celle des électrons, terme d'attractions électrons-noyaux, terme de répulsions électron-électron et terme de répulsions noyaux-noyaux).

Soit :

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

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_K^N \Delta_K : \text{Énergie cinétique des N noyaux de masse } M_K.$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i : \text{Énergie cinétique des n électrons de masse } m_e.$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} : \text{Énergie potentielle attractive noyau-électron.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} : \text{Énergie potentielle répulsive électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} : \text{Énergie potentielle répulsive noyau-noyau.}$$

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_K^N \Delta_K - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} \quad (\text{II.3})$$

Pour un système possédant N noyaux et n électrons, le problème à traiter est un problème à (N+n) particules en interaction électromagnétique. La résolution exacte de l'équation (II.1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes polyélectroniques, la complexité du problème serait trop importante, et le problème n'a pas de solution mathématiquement rigoureuse. Il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée [3].

II.2. Approximations de bases

II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation faite pour résoudre l'équation (II.1) est l'approximation adiabatique faite en 1926 par Born et Oppenheimer [4]. Les molécules, agrégats, solides sont composées de plusieurs atomes et il n'est donc plus possible de s'affranchir du mouvement des noyaux en se plaçant dans le référentiel lié à l'un d'entre eux. Par contre la masse des

électrons est environ 2000 fois inférieure à celle des neutrons et des protons composant les noyaux atomiques :

$$\text{Masse de l'électron } m_e = 9,109\,53 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\text{Masse du proton } m_p = 1,672\,65 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\text{Masse du neutron } m_n = 1,674\,95 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Par conséquent les électrons sont beaucoup plus mobiles que les noyaux. Il est donc possible de considérer les noyaux comme fixes et ainsi de découpler le mouvement des particules légères (électrons) de celui des particules lourdes (noyaux). C'est ce que fait l'approximation de Born-Oppenheimer.

L'approximation de Born-Oppenheimer peut ainsi être formulée de la manière suivante :

- Les noyaux sont considérés comme fixes,
- Les positions des noyaux sont des paramètres d'un hamiltonien purement électronique,
- Les mouvements des noyaux (vibrations et rotations) peuvent être étudiés dans un deuxième temps et l'énergie de l'état propre électronique joue le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement nucléaire [5].

Donc en considérant les noyaux comme immobiles ($T_N = 0$ et $V_{N-N} = \text{constante}$), et l'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.4})$$

Où \hat{H}_{el} est l'hamiltonien électronique donné par [6] :

$$\hat{H} = T_e + V_e + V_{en} = \hat{H}_{el} \quad (\text{II.5})$$

Toutes les méthodes *ab initio* se basent sur ces deux dernières équations pour le calcul de la structure électronique [4].

II.2.2. L'approximation à un électron (électrons indépendants)

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, l'approximation à un électron consiste à globaliser les interactions individuelles électron-électron et à écrire que chaque électron évolue dans un potentiel moyen (ou champ moyen) résultant de la présence de l'ensemble des autres électrons. Cette approximation donc ramène le problème de plusieurs électrons en interaction à celui d'un seul électron. Le modèle est qualifié de particules indépendantes car l'interaction entre deux particules n'existe plus. Toutes les méthodes qui adoptent l'approximation à un électron s'appuient sur le modèle de particules indépendantes à fin d'écrire l'équation de Schrödinger à un seul électron (mono-électronique) :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.6})$$

Où $V_{eff}(\vec{r}_i)$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l'*i*ème électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons et $\varphi_i(\vec{r}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique. On peut alors définir un Hamiltonien électronique approché :

$$\hat{H}_{el, approche} = \hat{H}_{el}(1) + \hat{H}_{el}(2) + \dots + \hat{H}_{el}(n) \quad (\text{II.7})$$

La conséquence de cette approximation est alors que la fonction d'onde totale peut-être considérée comme le produit des solutions mono-électronique de cette equation , on écrit [7]:

$$\Psi_{totale} = \Psi(1) \cdot \Psi(2) \dots \Psi(n) \quad (\text{II.8})$$

I. 2.3. L'approximation LCAO

Une méthode d'approximation, utilisée couramment pour déterminer les orbitales moléculaires, est d'exprimer les OM φ_i comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (OA) de tous les atomes de la molécule. Cette méthode d'approximation est appelée méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) ou CLOA en français. On considère donc que les OM sont formées à partir des OA. Dans cette approximation, les OM s'expriment sous la forme des combinaisons linéaires suivantes :

$$\varphi_i = \sum_{p=1} c_{pi} \cdot \chi_p \quad (\text{II.9})$$

Dans cette somme, un coefficient numérique c_{pi} particulier est le coefficient LCAO de l'orbitale atomique χ_p dans l'orbitale moléculaire φ_i . Pour déterminer les coefficients c_{pi} des OA, on se base sur le théorème des variations et les coefficients c_{pi} sont les paramètres variationnels [8].

III. Les méthodes de calcul

Un calcul de Chimie quantique, appliqué à un système moléculaire ou solide permet d'obtenir des données importantes concernant ce système. Elles peuvent être d'ordre structural, énergétique, électronique... Ces propriétés, dès lors qu'elles sont bien analysées, vérifiées et interprétées deviennent alors un complément précieux pour comprendre, et même anticiper la réactivité du système considéré [9].

❖ Méthodes *ab initio*

Le but ultime en chimie quantique est de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger, ce qui revient à chercher les énergies. Les méthodes *ab initio* sont des méthodes non empiriques, il n'y a pas d'approximation à faire sauf celle de Born Oppenheimer et l'approximation OM-CLOA [1], et les paramètres ajustés aux résultats expérimentaux ne sont pas utilisés. Les calculs sont généralement plus complexes nécessitant de gros moyens informatiques. Les calculs *ab initio* proviennent, soit des méthodes de Hartree Fock (et post-Hartree Fock) utilisant la fonction d'onde pour décrire le système quantique, soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui utilise la densité électronique. Le principal avantage de la DFT est l'économie du temps de calcul [3]. Cette méthode permet d'obtenir des résultats fiables et précis pour des molécules de petite taille [1].

III.1. La méthode de Hartree-Fock

Historiquement, la méthode de résolution proposée par Hartree est à l'origine des méthodes les plus récentes utilisées surtout en chimie du solide [2], pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique (indépendante du temps) d'un système de N particules en interaction, Hartree proposa une première méthode en 1927[10]. Elle repose sur l'hypothèse d'électron libre, où on ne tient pas compte des interactions entre électrons et l'état de spin. Alors la fonction d'onde électronique peut être écrite sous forme de produit d'ondes mono-électronique :

$$\Psi [\{ \hat{r}_i \}, \{ \hat{R}_i \}] = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_1(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \quad (\text{III.10})$$

Et les équations du système à résoudre seront données par :

$$\hat{H}_H \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{III.11})$$

L'algorithme général suivit pour résoudre ces équations est dit auto-cohérent ou SCF (self consist field) [4].

Les conséquences de cette approximation sont :

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

Pour corriger tout ça, Hartree et Fock ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{SD} = \Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(r_1) & \Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{III.12})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Où chaque fonction d'onde Ψ_i est dite spin orbital, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatial et l'autre est une fonction de spin (up ou down). Cette manœuvre respecte la nature des électrons (fermions), alors le principe de Pauli est respecté. Le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe variationnel [4].

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

$$E_{HF} = \langle \Psi_{SD} | \hat{H} | \Psi_{SD} \rangle = \sum_{i=1}^{Ne} \langle \Psi_i | \hat{h} | \Psi_i \rangle + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \left[\int \int |\Psi_i(r_i)| \cdot |\Psi_i(r_i)| \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} |\Psi_j(r_j)| \cdot |\Psi_j(r_j)| \cdot dr_i \cdot dr_j - \int \int \Psi_i(r_i) \cdot \Psi_j^*(r_j) \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \Psi_j(r_i) \Psi_i^*(r_j) \cdot dr_i \cdot dr_j \right] \quad (\text{III.13})$$

$$\text{Avec : } \hat{h} = -\frac{1}{2} \Delta - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{|R_j - r|}$$

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

$$V_{HF}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{Ne} [J_j(\vec{r}_i) - K_j(\vec{r}_i)] \quad (\text{III.14})$$

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

- Elle obéit au principe de Pauli "deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position",
- il n'y a pas de self interaction,

- elle introduit l'effet d'échange,
- elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation [4].

❖ **Méthode de Hartree-Fock-Roothaan**

Les expressions analytiques des orbitales moléculaires Ψ_i n'ont pas été définies dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock. C'est Roothaan qui a utilisé la technique OM-CLOA pour construire les OM. Cette méthode consiste à exprimer l'orbitale moléculaire Ψ_i par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques χ_u :

$$\Psi_i(x) = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \chi_{\mu} \tag{III.15}$$

$c_{\mu i}$ sont les coefficients à faire varier. K étant le nombre d'OA combinées. Les meilleurs coefficients sont ceux qui minimisent l'énergie [1].

La résolution des équations Hartree-Fock est réduite au calcul des coefficients $c_{\mu i}$ dans :

$$F(x_1) \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}(x_1) = \epsilon_i \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}(x_1) \tag{III.16}$$

On définit deux matrices :

– La matrice Intégrale de Recouvrement S dont les éléments sont :

$$S_{\nu\mu} = \int x_{\nu}^*(x_1) \chi_{\mu}(x_1) dx_1 \tag{III.17}$$

– La matrice de Fock F dont les éléments sont :

$$F_{\nu\mu} = \int x_{\nu}^*(x_1) F(x_1) \chi_{\mu}(x_1) dx_1 \tag{III.18}$$

En utilisant ces notations on obtient les équations de Roothaan :

$$\sum_{\mu} F_{\nu\mu} C_{\mu i} = \epsilon_i \sum_{\mu} S_{\nu\mu} C_{\mu i} \tag{III.19}$$

Ou plus compact : $FC = SC\epsilon$

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} \ddots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} \cdots & C_{KK} \end{pmatrix}, \epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \cdots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \ddots & \vdots \\ 0 & 0 \cdots & \epsilon_K \end{pmatrix} \tag{III.20), (III.21)}$$

- F matrice de Fock ou Fockien,
- C matrice des coefficients des OM dans les OA,
- S matrice de recouvrement des OA [11].

❖ **La méthode du champ auto-cohérent (SCF)**

La méthode du champ auto-cohérent (Self-Consistent-Field, SCF) est un algorithme itératif par lequel les équations de Roothaan sont calculées pour trouver l'énergie et la fonction d'onde du système. Il consiste en

1. Spécifier la molécule (Coordonnées atomiques, nombre d'électrons et fonctions de bases).
2. Calculer toutes les intégrales requises $S_{\nu\mu}$, $F_{\nu\mu}$.
3. Obtenir une première proposition (initial guess) de la matrice densité P .
4. Calculer la matrice de Fock F .
5. Diagonaliser F pour obtenir les matrices C et ϵ .
6. A partir de C former la nouvelle matrice P' .
7. Vérifier la convergence :
 - Déterminer si la nouvelle densité P' a beaucoup changé par rapport à P ,
 - Déterminer si l'énergie a beaucoup changé par rapport à la valeur précédente.
8. Si la convergence est atteinte on sort de la boucle et on calcule les grandeurs voulues. Sinon on reprend la boucle à l'étape 3 en posant $P = P'$ [11].

III.2. Les Méthodes Post-Hartree-Fock (traitement de la corrélation électronique)

Ces méthodes permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type Hartree-Fock (HF).

Elles se partagent en deux catégories : les méthodes perturbatives et les méthodes multi-configurationnelles. Selon la méthode, une partie plus ou moins grande de la corrélation pourra être atteinte. Ces méthodes font appel à une fonction d'onde corrélée, solution du problème à N électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

La méthode Post-HF la plus économique est la théorie perturbative de Møller-Plesset au second ordre (MP2). Cette méthode peut-être également utilisée à des ordres supérieurs (MP3, MP4, etc.) qui requièrent davantage de ressources informatiques. Il n'est, par ailleurs, pas possible d'affirmer que les résultats soient améliorés avec l'augmentation de l'ordre de la perturbation. Parmi les méthodes multi-configurationnelles, nous pouvons citer la méthode d'Interaction de Configurations ou CI de l'anglais Configuration Interaction et MCSCF de l'anglais Multi-Configuration Self-Consistent Field [12].

Donc Les méthodes post-Hartree-Fock peuvent être classées en trois catégories :

1. Celles utilisant une approche perturbative (la méthode de Møller Plesset et "Coupled Cluster"),
2. La méthode variationnelle d'Interaction de Configurations (CI),
3. Les approches multi-déterminantales *MCSCF* et *CASSCF* [13].

III.2.1. L'approche perturbative de la fonction d'onde

❖ La Méthode Perturbative Møller-Plesset

Dès 1934, Møller et Plesset (MP) propose une méthode qui se situe dans la lignée des méthodes d'interaction à plusieurs corps [13]. Cette méthode s'applique lorsque l'hamiltonien H du système peut se décomposer en deux termes : un hamiltonien d'ordre zéro H_0 dont les fonctions propres Ψ_i^0 sont connues et dont les valeurs propres E_i^0 ne sont pas trop éloignées des valeurs propres recherchées de H et d'un terme perturbatif $\lambda.W$ supposé petit devant H_0 . En mécanique quantique, les méthodes perturbatives peuvent être utilisées dans le but d'ajouter des corrections à des solutions utilisant l'approximation des particules indépendantes [12].

Nous avons ainsi :

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \lambda \widehat{W} \quad (\text{III.22})$$

$$\text{Avec : } \widehat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \mathcal{F}(i) \quad \text{et} \quad \widehat{W} = \sum_i \sum_{i < j} \frac{1}{|x_i - x_j|} - (J - K)$$

Où $\mathcal{F}(i)$ est l'opérateur de Fock.

L'énergie du système perturbé E est développée suivant le formalisme de Taylor autour de $\lambda = 0$ en séries dites de Rayleigh-Schrödinger (RS) telle que :

$$E^{MPn} = \sum_{K=0}^n E^{(K)} \quad \text{avec} \quad E^{(K)} = \frac{1}{K!} \frac{\partial^K E}{\partial \lambda^K} \quad (\text{III.23})$$

De même la fonction d'onde perturbée s'écrit :

$$\Psi^{MPn} = \sum_{K=0}^n \Psi^{(K)} \quad \text{avec} \quad \Psi^{(K)} = \frac{1}{K!} \frac{\partial^K \Psi}{\partial \lambda^K} \quad (\text{III.24})$$

E^{MPn} est l'énergie MP à l'ordre n et Ψ^{MPn} la fonction MP à l'ordre n. Les expressions de l'énergie aux différents ordres s'écrivent :

$$E^{(0)} = \langle \Psi^{HF} | H_0 | \Psi^{HF} \rangle = \sum_{i=1}^{occ} \varepsilon(i) \quad (\text{III.25})$$

$$E^{MP_1} = E^{HF} = E^{(0)} + \langle \Psi^{HF} | \widehat{W} | \Psi^{HF} \rangle = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (\text{III.26})$$

$$E^{MP_2} = E^{MP_1} + E^{(2)} \quad \text{avec} \quad E^{(2)} = \sum_{i,j} \sum_{a,b} \frac{(ij||ab)^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (\text{III.27})$$

$(ij || ab)$ sont les intégrales biélectroniques impliquant des orbitales occupées (i, j) et virtuelles (a, b) et ε_i est l'énergie de l'orbitale i . Les calculs les plus courants sont au niveau MP_2 et utilisent des configurations di-excitées. Cependant, les calculs MP_n peuvent être de mauvaise qualité si la corrélation statique est forte [13].

III.2.2. Les Méthodes Multi-Configurationnelles

La méthode Hartree-Fock détermine, pour une base donnée, une fonction d'onde mono-déterminantale. Pour améliorer le résultat HF, il est possible d'utiliser une fonction d'onde contenant plusieurs déterminants. Les méthodes multi-configurationnelles utilisent donc la fonction d'onde HF comme point de départ. La forme générale de la fonction d'onde multi-configurationnelles est :

$$\Psi = a_0 \Psi_{HF} + \sum_{i \neq 0} a_i \Psi_i \quad (\text{III.28})$$

Où a_0 est en général proche de 1.

Ces méthodes diffèrent dans leur manière de calculer les coefficients a_i qui pondèrent les kets Ψ_i , a_0 étant déterminé par les conditions de normalisation [12].

❖ L'interaction de Configurations

La méthode la plus complète pour décrire la corrélation électronique est l'interaction de configuration. Elle est basée sur le principe variationnel. Dans cette approche, la fonction d'onde est décrite comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants et les coefficients de cette combinaison sont obtenus en minimisant l'énergie.

$$\Psi_{CI} = a_0 \Psi_{HF} + \sum_{ia} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (\text{III.29})$$

$$\Psi_{CI} = a_0 \Psi_{HF} + \sum_S a_S \Psi_S + \sum_D a_D \Psi_D \quad (\text{III.30})$$

Où Ψ_{HF} (Ψ_0) est la configuration Hartree-Fock, Ψ_S et Ψ_D sont, respectivement, les excitations simples et doubles.

Les électrons des orbitales occupées i et j sont excités dans les orbitales vacantes a et b . Les OM utilisées pour construire les déterminants de Slater excités sont issus d'un calcul HF et sont conservés par la suite. Il est possible de ne considérer que les excitations Doubles – calculs CID de l'anglais Configuration Interaction Doubles- ou les excitations Simples et Doubles – calculs CISD de l'anglais Configuration Interaction Simples and Doubles. On parle alors de méthodes CI tronquées car on ne tient compte que des excitations inférieures à un certain seuil. Cependant, si cette méthode multi-configurationnelles est complète et performante pour la description des systèmes électroniques, elle nécessite des ressources informatiques conséquentes. Elle est donc peu employée et limitée à de petites molécules en raison du nombre important de déterminants qu'elle génère quelle que soit la taille de la base utilisée. Pour pallier à ce problème majeur, des méthodes multi-configurationnelles

approchées du type MCSCF ont été développées ces dernières années de façon à restreindre le nombre de déterminants mis en jeu [12].

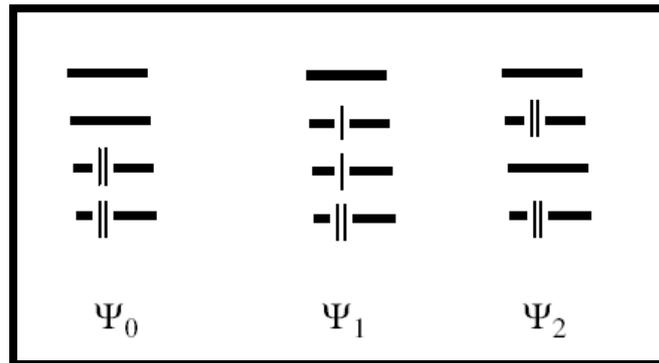


Figure III.1 : Configurations en interaction Simple et Double [14].

$$\text{Soit : } \Psi_{CI} = a_0\Psi_0 + a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2 + \dots$$

Après l'étape HF-SCF, dans laquelle les OM ont été calculées pour minimiser l'énergie d'une configuration Ψ_0 (qui sera la configuration de référence), la fonction d'onde F est prise sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants incluant Ψ_0 et d'autres déterminants Ψ_1 , Ψ_2 etc. déduits de celui-ci en déplaçant des électrons d'OM initialement occupée dans des OM initialement vacantes (Figure. III.1). Ce « déplacement » d'électron(s) rappelle le phénomène d'excitation électronique (induit, par exemple par absorption d'un photon) : on parle donc de déterminants monoexcités (Ψ_1), biexcités (Ψ_2), etc... Les coefficients a_i peuvent être déterminés par la méthode variationnelle [14].

III.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé à l'origine par Thomas (1926) et Fermi (1928) selon lequel les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique [14]. Hohenberg et Kohn, 1964, ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(r)]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations mono-électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale [15].

III.3.1. Fondements théoriques de la DFT

a. Hamiltonien et densité électronique

Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ de l'état fondamental. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par [2] :

$$H = T + V_{e-e} + V_{ext} = \sum_i^N -(\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (\text{III.31})$$

Au sein d'un système, les électrons sont indissociables et indiscernables, ils doivent donc être traités de manière collective, en tant que *nuage électronique*. Et bien qu'on ne puisse pas localiser individuellement un électron, il est possible d'estimer sa probabilité de présence à l'intérieur d'un élément de volume dr , correspondant à la densité électronique $\rho(r)$. Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [6] :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1 \dots \dots \vec{x}_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N [\text{10}]. \quad (\text{III.32})$$

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N 'nombre total d'électrons' lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{III.33})$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N [\text{12}]. \quad (\text{III.34})$$

b. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn(1964). Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes [16] :

❖ 1^{er} théorème de Hohenberg et Kohn :

Enoncé « pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ » [7].

Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque.

$$E = E[\rho_{fond}] = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{e-N}(r)\rho(r)dr \quad (\text{III.35})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho_{fond}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{III.36})$$

Où : $F_{HK}[\rho_{fond}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

- T_ρ : L'énergie cinétique,
- V_ρ : L'interaction électron-électron [16].

❖ **2^{ème} théorème de Hohenberg et Kohn :**

Enoncé « L'énergie de l'état fondamental est obtenue à partir de la densité électronique exacte. Cela établit un principe variationnel pour l'énergie » [7].

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$.

$$E_{min}[\rho] = E[\rho_0] \quad (\text{III.37})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée [12].

c. Equations de Kohn-Sham

En 1965 *Walter Kohn et Lu Sham* proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{fond}(r)$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de *Kohn-Sham (K.S) $V_{eff}[\rho(r)]$* :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_H(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{III.38})$$

Avec $V_{ext}(r)$ le potentiel extérieur,

$V_H(r)$ le potentiel de Hartree,

Et (V_{xc}) le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III.39})$$

E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons [13].

La seconde équation de *Kohn-Sham* (*K.S*) utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les (φ_j) .

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques.

$$H_{KS} \varphi_j(\vec{r}) = \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V_{eff} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{III.40})$$

$$\rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N [\varphi_j(\vec{r})]^2 \quad [\text{13}]. \quad (\text{III.41})$$

III.3.2. Fonctionnelles utilisées (Traitement de terme d'échange et corrélation)

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitaire de *Kohn-Sham* demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations [16,17] :

a. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale ou LDA considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r . Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)]. d^3r \quad (\text{III.42})$$

Où : ε_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Elle peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \varepsilon_c(\rho) [\text{17}]. \quad (\text{III.43})$$

Et on peut écrire l'expression suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \cdot \{\varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_{corr}[\rho(r)]\} \cdot d^3r \quad (\text{III.44})$$

LDA peut être formulée de manière plus générale prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (*Local Spin Density Approximation*) [10].

b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de *Taylor* :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(r))\rho(r) dr + \int C_{xc}(\rho(r)) \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{3/4}(r)} dr + \dots \quad (\text{III.45})$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou *Gradient Expansion Approximation* en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou *Generalized Gradient Approximation* en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{III.46})$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho(r)] = \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{III.47})$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie

$$\varepsilon_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(r))\rho^{3/4}(r)dr \quad (\text{III.48})$$

Où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension).

Il existe de très nombreuses formalismes de la GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par *Perdew et Wang* (PW91-GGA), *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE-GGA) et WC-GGA introduite par *Wu et Cohen* [17].

III.4. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations de *Kohn et Sham* à un électron [6]. Slater ont stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Cela fait introduire l'approximation de *Muffin tin* pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation le système se divise en deux régions. La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées. La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes [10].

La région I : Correspond à des sphères atomiques de rayon R_α centrées sur chaque atome, dites les sphères MT (*Muffin-Tin*),

La région II : Correspond à l'espace entre ces sphères dit l'espace interstitiel [10].

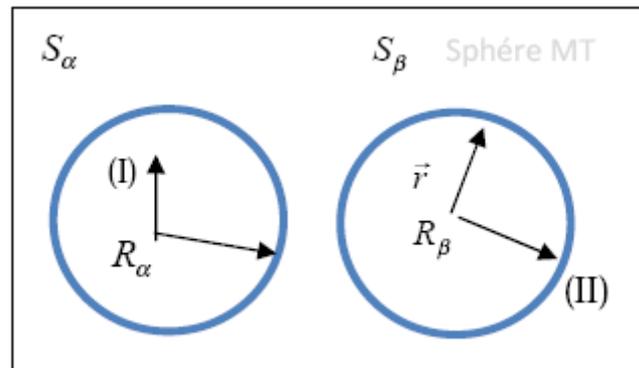


Figure III. 2 : Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)) [16].

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par une fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Psi_G^K(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G e^{i(K+G).r} & r \in II (r > R_\alpha) \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{a,K} \cdot \mu_l^a(r, E) \cdot Y_m^l(\theta, \phi) & r \in I (r < R_\alpha) \end{cases} \quad (\text{III.49})$$

Avec :

Ω : Le volume de la maille élémentaire,

r : La position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère,

k : Le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),

G : Le vecteur de l'espace réciproque,

α : L'indice de l'atome,

u_l^α : La solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger,

Y_m^l : Les harmoniques sphériques,

$C_G, A_{l,m}^{\alpha,k}$: Les coefficients d'expansion.

L'inconvénient de cette méthode c'est qu'il n'y aura pas de continuité. Le second problème qui se pose, c'est qu'on doit chercher la fonction d'onde pour chaque valeur E de l'énergie, ce qui rend le temps de calcul très long [10].

❖ La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des propriétés des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen, Koelling et Arberman basé sur l'idée de Marcus. Il y a eu plusieurs méthodes proposées, on cite ; la méthode FP-LAPW (la méthode linéaire des ondes planes augmentées) proposée par Andersen (1976), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continuées par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW. Les coefficients $B_{l,m}^{\alpha,k+G}$ et $A_{l,m}^{\alpha,k+G}$ sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre les zones (S) et (I). La définition finale de LAPW est la suivante :

$$\Psi_G^K(r, E) \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G).r} & r \in II (r > R_\alpha) \\ \sum_{l,m} [A_{l,m}^{\alpha,K+G} \cdot \mu_l^\alpha(r, E) + B_{l,m}^{\alpha,K+G} \cdot \mu_l^\alpha(r, E)] Y_m^l(\theta, \phi) & r \in I (r < R_\alpha) \end{cases} \quad (\text{III.50})$$

Cette méthode est très bonne et plus précise, mais le problème majeur est la lourdeur et le temps de calcul. Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2k, développé par Blaha et Schwarz depuis 1990 [4, 10].

III.5. Le code Wien2k

Le code de simulation Wien a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P et al. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon L'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97). Nous avons utilisé la version Wien2k (année 2000) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), et de convivialité (interface utilisateur). Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX. Il est constitué de plusieurs programmes Indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se Basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) [18].

La procédure de calcul *ab initio* dans le code WIEN2k se divise en deux étapes majeures. Dans un premier temps, l'initialisation consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre *cas* (de matériau étudié) et on définit la structure dans *cas.struct*. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init_lapw*, qui exécute la suite de sous-programmes suivants [16,18] :

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

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

- **LAPW0** génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité
- **LAPW1** calcule les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** calcule les états et les densités de cœur.
- **MIXER** effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie du cycle i et du cycle $i - 1$.

[6,16].

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2.

Le fichier cas.scf est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier) **[18].**

Références

- [1] H. Chemouri (2011), Étude théorique des réactions diels-alder : régio sélectivité, stéréo sélectivité, effet de solvant et de catalyseur, Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [2] S. Reguie (2012), Etude et modélisation du composé CuInS_2 pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire, Mémoire de magister, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [3] A. Kherrouba (2011), Étude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition, Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine.
- [4] B. Lagoun (2015), Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique, Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [5] M. Bernadette Lepetit (2008), Calculer des structures électroniques, Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay, France.
- [6] E. Bruyer, Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanides) et d'Hétérostructures $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$, Thèse de doctorat, Université D'Artois, France.
- [7] H. Zaari (2015), Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux : Cas de ZnTe , CdFe_2O_4 et MgB_2 , Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Rabat, Maroc.
- [8] http://uel.unisciel.fr/chimie/strucmic/strucmic_ch06/co/apprendre_ch06_2_04.html.
- [9] http://uel.unisciel.fr/chimie/modelisationII/modelisationII_ch01/co/modmolII_ch01.html.
- [10] Cours de master 2 « Modélisation quantiques des matériaux ».
- [11] P. Mignon (2012), Méthodes Hartree-Fock et Post-Hartree-Fock de la Chimie Quantique, Cours de master 2, Université Lyon1, France.
- [12] M. Orio (2007), Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre, Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, France.
- [13] J. Pilmé (2003), Analyse topologique de quelques interactions métal-ligand : MX (M = Sc, Ti, . . . , Cu ; X = CO, N_2 , CN^- , H_2O , NH_3 et F^-), Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France.

- [14] M. Kolane (2016), Structure électronique et propriétés magnétiques de nitrures de métaux de transition : Etude de premier principe, Mémoire de master, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes.
- [15] H. Maddi (2014), Etude du mode de liaison et de la dynamique en solution de complexes binucléaires dissymétriques du pentalène, Mémoire de master, Université Mentouri, Constantine.
- [16] S. Benotmane (2013), Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO_3 , Mémoire de master, Université Tahar Moulay, Saida.
- [17] A. Aaeid (2010), Etude ab-initio et dynamique moléculaire des propriétés structurales et thermodynamiques de la calcite et witherite sous hauts pressions, Thèse de doctorat, Université de Lille1, France.
- [18] A. Sikebir (2014), Calcul ab-initio structural et électronique de TiNi , Mémoire de master, Université Kasdi Merbah, Ouargla.

Chapitre III

*Etude des propriétés structurales, électroniques,
magnétiques et élastiques de l'oxyde HoMnO₃*

I. Introduction

Cette partie présente plus de détails sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des oxydes à base de manganèse nommés les oxydes manganites de formule RMnO_3 ($R =$ terres rares). Cette famille de matériaux forme un groupe attrayant et offrant une vaste gamme d'applications potentielles. Après la découverte du phénomène de la magnétorésistance colossale (CMR) en 1994, et les effets multiferroïques dans ces matériaux. Les composés RMnO_3 intenses de nombreuses activités de recherche, et leur variété de propriétés physiques et chimiques a été étudiée [1-3].

Les oxydes RMnO_3 peuvent être structurellement (dans les conditions normales de température et de pression) divisés en deux sous-groupes en fonction de la taille de l'élément de terres rares R (Figure I.1), les composés dont le rayon ionique de terre rare est le plus petit cristallisent dans une structure hexagonale soit h-RMnO_3 ($P6_3\text{cm}$), il s'agit des composés Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb et Lu. Et les composés dont le rayon ionique de la terre rare est le plus élevé cristallisent dans une structure de type pérovskite orthorhombique soit o-RMnO_3 (Pbnm), il s'agit des composés La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb et Dy. On note les oxydes à base de Ho, Y ou Dy (rayon ionique moyen) cristallisent dans une structure soit orthorhombique soit hexagonale suivant les conditions de synthèse utilisées [4], la phase hexagonale de RMnO_3 ($R = \text{Y, Ho, Er}$) peut être transformée à haute température (1270 K) et à la pression (35-40 Kbar) à la phase de type pérovskite orthorhombique [5].

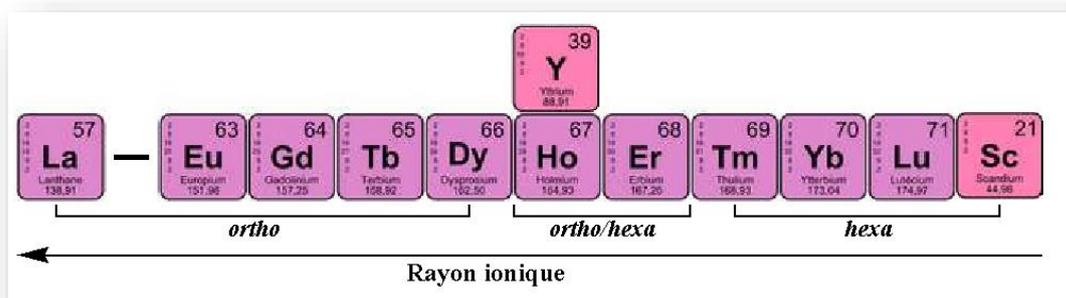


Figure I. 1 : Evolution du rayon ionique de la terre rare.

Le majeur intérêt pour la série h-RMnO_3 est largement dû à la coexistence de l'ordre magnétique (FM ou AFM) due aux ions de Mn, et des propriétés ferroélectriques. Il est reporté que la plupart des manganites hexagonaux sont ferroélectriques en dessous d'une température très élevée ($T_C < 1000$ K) et anti magnétiques à une température plus basse

($T_N < 100$ K) [6, 7]. A température ambiante, ils se trouvent ferroélectriques (FE) avec une polarisation spontanée rapportée expérimentalement, et à la température de Curie $T_C > 1000$ K, il subit une transition d'une phase ferroélectrique (FE : $P6_3cm$) à une phase para-électrique (PE : $P6_3/mmc$) [8]. Cette structure est caractérisée par un empilement de plans Mn-O et R-O. Les Mn sont disposés sur un réseau triangulaire dans les plans Mn-O, les O formant une bipyramide autour de chaque Mn avec 2O apicaux à la verticale de chaque Mn et 3 O planaires formant la base triangulaire de la bipyramide. Enfin les ions de terre rare se placent dans des plans intermédiaires aux plans MnO sur deux sites cristallographiques distincts R (4b) et R (2a). (Figure I.2) [9].

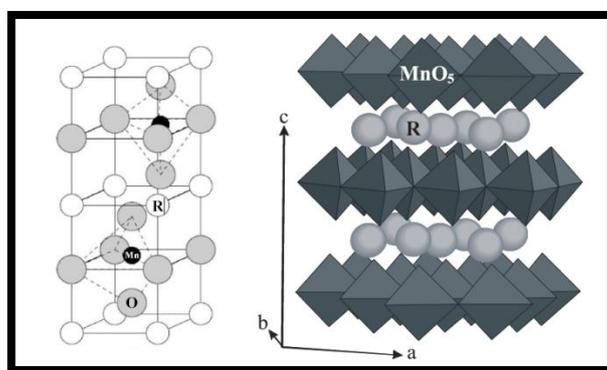


Figure I. 2 : Schéma de la structure cristalllographique des composés $h\text{-RMnO}_3$ [9].

L'oxyde de terres rares HoMnO_3 hexagonal, contenant un arrangement triangulaire de cations Mn^{3+} , a été préparé sous forme polycristalline par décomposition thermique de citrates de métal. La structure cristalline a été raffinée à partir des données de diffraction sur poudre de neutrons. Des mesures magnétiques et de chaleur spécifique montrent un diagramme de phase pour ce composé ; $h\text{-HoMnO}_3$ est ordonné magnétiquement à $T_N \approx 72$ K, et deux autres transitions magnétiques ont lieu à des températures plus basses. Les mesures de diffraction sur poudre de neutrons démontrent que, à la température de 1,7 K, l'ordre magnétique sur les cations Mn^{3+} est de $3,05 \mu\text{B}$ (magnéton-Bohr) et celui sur les cations Ho^{3+} est de $2,97 \mu\text{B}$ [10].

II.1. Détails de calcul

La présente étude illustre la procédure de calcul employée pour les différentes propriétés de $h\text{-HoMnO}_3$. Des calculs *ab-initio*, basés sur la théorie de la DFT [11, 12] et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [13], mis en œuvre dans le code Wien2k [14], ont été utilisés pour calculer les propriétés structurales,

électroniques, magnétiques et élastiques de h-HoMnO₃. Nous avons également utilisé l'approximation de gradient généralisée (GGA) dans le paramétrage de Perdew – Burke – Ernzerhaf [15] pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation, ainsi avons également utilisé l'approximation dite « Potentielle modifiée de Becke-Johnson TB-mBJ » [16], pour décrire la structure de bande de notre matériaux.

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

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

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

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

Les valeurs de R_{MT} utilisées pour Ho, Mn et O sont 2.1, 1.7 et 1.6 u.a respectivement, ce qui représentent un bon choix pour notre calcul.

2- Le nombre de points k (Kpt) considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

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

II.2. Test de convergence

Comme mentionné avant, et dans ce genre de calculs, pour avoir une bonne performance de calculs et par conséquent une bonne précision de résultats, les deux paramètres $R_{K_{max}}$ et Kpt, doivent obéir aux tests de convergence ($E = f(kpt)$ et $E = f(R_{k_{max}})$) afin de les désigné soigneusement en assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision.

- Test 01 ; on fixe la valeur de $R_{K_{max}}$ égale à 6.00 et on varie les valeurs du nombre de points k_{pt} allant de 10 à 56, et pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la

courbe $E = f(kpt)$ présentée sur la figure II.3 qui montre la variation de l'énergie en fonction des valeurs du nombre de points k .

- Test 02 ; Après la détermination du nombre de points k , on fixe cette dernière à la valeur de 24 et on varie R_{Kmax} de 5 à 7.00, et pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe $E = f(R_{kmax})$ présentée sur la figure II.4.

Remarque : Tous les résultats des différents cycles SCF, sont obtenus avec une condition de convergence de l'ordre de 10^{-4} Ry ($\Delta E = 0.0001$ Ry).

Tableau II.1 : L'étude de convergence de E vs $nkpt$ ($R_{Kmax}= 6$).

NKpt		E (Ryd)
5 5 3	10	-158086,3906
6 6 4	21	-158086,3945
7 7 5	24	-158086,3824
8 8 5	30	-158086,3895
9 9 5	36	-158086,3851
9 9 6	48	-158086,3867
10 10 6	56	-158086,3873

Tableau II.2 : L'étude de convergence de E vs $R_{Kmax}(nkpt= 24)$.

R_{kmax}	E (Ryd)	E(J)
5.00	-168086,355	$-3,66407.10^{-13}$
5,25	-168087,880	$-3,66410.10^{-13}$
5,50	-168088,957	$-3,66413.10^{-13}$
5,75	-168089,735	$-3,66414.10^{-13}$
6.00	-168090,263	$-3,66416.10^{-13}$
6,25	-168090,659	$-3,66416.10^{-13}$
6,50	-168090,800	$-3,66417.10^{-13}$

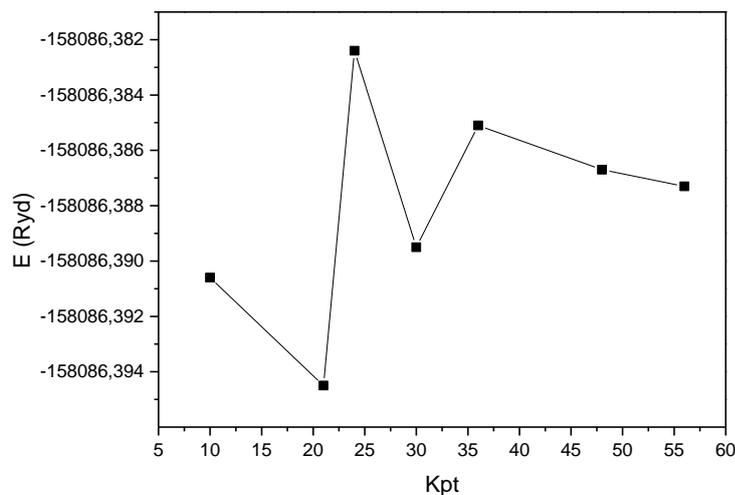


Figure II. 3 : La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k .

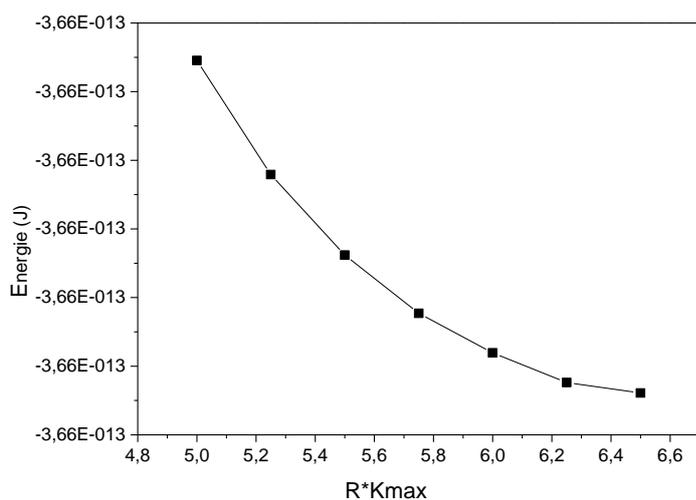


Figure II. 4 : Etude de la convergence de l'énergie en fonction de $R \cdot K_{\max}$ ($R_{K_{\max}}$).

D'après les résultats présentés dans les deux figures II.3 et II.4, on peut conclure sans aucune ambiguïté que les valeurs des paramètres $R_{K_{\max}}$ et k_{pt} choisit sont 6.5 et 24 respectivement pour le calcul des propriétés structurales, magnétiques et électroniques, alors que pour les propriétés élastiques nous avons augmenté le nombre de K_{point} jusqu'au 56 points pour avoir un bon résultat.

II.3. Propriétés structurales de HoMnO_3

L'étude structurale est la première étape importante dans un calcul *ab-initio*. Par la suite, la connaissance de paramètres de maille et les positions atomiques, nous offert à accéder aux autres propriétés électroniques, magnétiques et élastiques.

Nos calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LAPW avec approximation GGA. La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales à savoir les paramètres de maille, le volume et les positions atomiques pour le système hexagonal, consiste à mesurer l'évaluation de l'énergie totale du système en fonction de volume (avec rapport c/a constant), puis l'évaluation de l'énergie totale du système en fonction du rapport c/a (à volume constant).

Finalement, pour obtenir une structure stable pour notre composé, il est nécessaire de faire une relaxation de la structure afin de minimiser les forces dans la structure optimisée, et par conséquent on aura les positions atomiques optimales. A signaler que les différents calculs sont réalisés pour la phase ferromagnétique et antiferromagnétique du matériau h-HoMnO_3 .

La variation de l'énergie en fonction du volume nous donne naissance l'équation d'état de Murnaghan [17], donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + V_0 \frac{B_0}{B_0'} \left[\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V}{B_0' - 1} \quad (1)$$

E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume V_0 , et V_0 est le volume de l'état fondamental (le volume optimal). La constante (paramètres) du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

L'intérêt de cette équation est le calcul du le module de compressibilité, son dérivée B' , la variation de la pression en fonction du volume. Les courbes de variation de l'énergie en fonction du volume et du rapport c/a sont représentés sur les figures II.5 et II.6. Les résultats de ces opérations d'optimisation : paramètres de maille, les positions atomiques optimales calculés sont regroupés avec les valeurs expérimentales dans les tableaux II.3 et II.4.

Tableau II.3 : Paramètres de maille expérimentaux et calculés (Å), le rapport c/a , le volume V , dans les deux phases (FM et AFM).

<i>h-HoMnO₃</i>	<i>a(Å)</i>	<i>b(Å)</i>	<i>c(Å)</i>	<i>c/a</i>	<i>V(Å³)</i>
<i>Expérimentale</i>	6.1518	6.1518	11.4131	1.85	374.06
<i>Théorique (FM)</i>	6.1775	6.1775	11.5477	1.86	381.64
<i>Théorique(AFM)</i>	6,2135	6,2135	11,7582	1.89	393.14

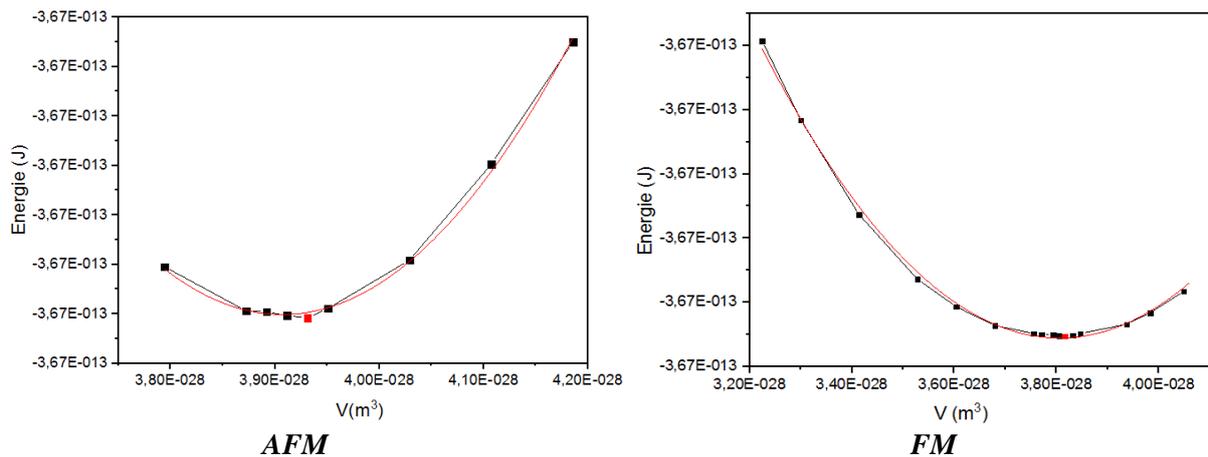


Figure II. 5 : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux configurations ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM).

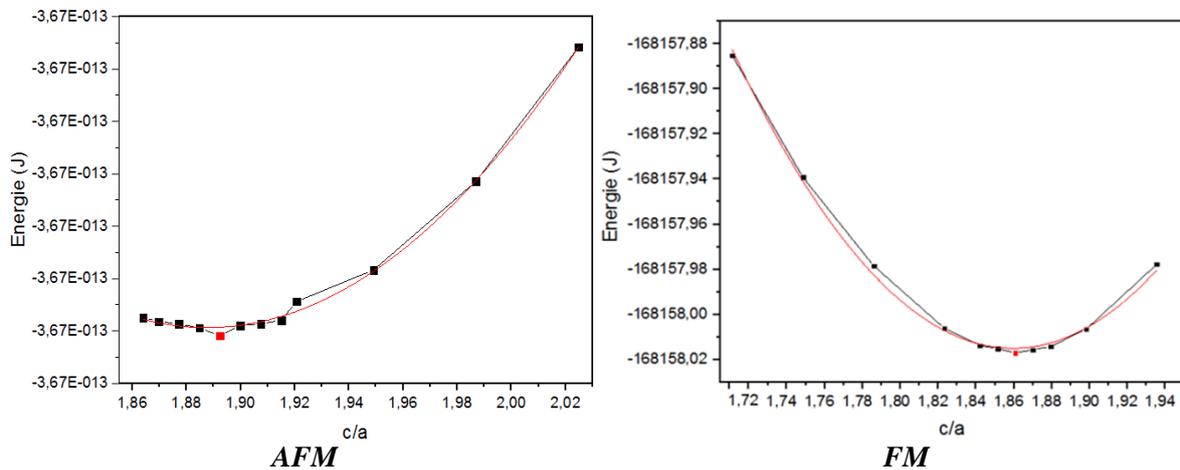


Figure II. 6 : La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a dans les deux configurations ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM).

Tableau II.4 : Positions atomiques expérimentales et calculées, dans les deux phases (FM et AFM).

Atomes	Expérimentale			Théorique (FM)			Théorique (AFM)		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Ho(1)	0	0	0.283	0	0	0.278	0	0	0.275
Ho(2)	1/3	2/3	0.242	1/3	2/3	0.235	1/3	2/3	0.231
Mn(1)	0.333	0	0	0.333	0	0	0.335	0	0
O(1)	0.300	0	0.145	0.308	0	0.165	0.309	0	0.161
O(2)	0.643	0	0.323	0.642	0	0.340	0.643	0	0.337
O(3)	0	0	0.498	0	0	0.480	0	0	0.476
O(4)	1/3	2/3	0.037	1/3	2/3	0.019	1/3	2/3	0.016

Les résultats regroupés dans le tableau II.3 montrent que les paramètres de maille a et c sont surestimés par rapport aux données expérimentales de 0,02, et 0,13 Å respectivement pour la phase ferromagnétique et de 0,06 et 0,34 Å respectivement pour la phase antiferromagnétique, où le rapport c/a passé de 1,85 à 1,86 et 1,89 pour la phase ferromagnétique antiferromagnétique respectivement. Nous notons que le volume unitaire à l'équilibre est supérieur de 2% et 5% pour la phase ferromagnétique antiferromagnétique respectivement à celui expérimental, conformément aux tendances générales d'un calcul GGA qui surestime le volume de la maille à l'équilibre.

Pour les positions atomiques, nous notons qu'une variation remarquable existe entre les données expérimentales et calculées pour les atomes d'oxygène, en raison de la faible densité électronique de l'oxygène par rapport aux atomes de métaux de transition et de terre rares (Mn et Ho), où la détermination des positions des atomes de l'oxygène les par XRD n'est pas bien précis.

II.4. Propriétés électroniques et magnétique de HoMnO₃

II.4.1. Propriétés électroniques de HoMnO₃

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent de savoir le type de matériau, d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes du matériau. La structure de bande, la densité de charges et les densités d'états totales et partielles ont été calculées par la méthode FP-LAPW.

a. La structure de bande

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie) qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et le bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de différents dispositifs.

La structure de bande d'un matériau peut être déterminée en se basant sur des calculs ab initio après avoir optimiser la structure, en utilisant un nombre de point k le long des

directions spécifiques dans la zone de Brillouin, et inférieur à k-points utilisé pour le calcul de l'énergie du système.

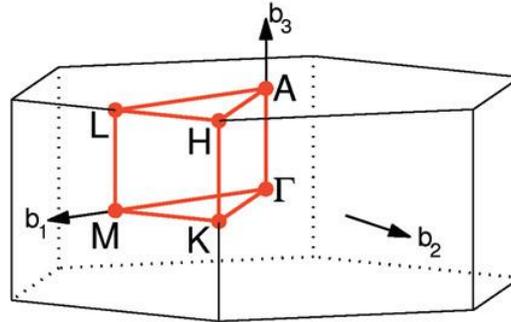


Figure II. 7 : Zone de Brillouin pour le réseau hexagonale suivant les points-k de haute symétrie : Γ -M-K- Γ -A-L-H-A/L-M/K-H [18].

La Figure II.7 montre la zone de Brillouin liée à la structure hexagonale, avec les points-k de haute symétrie (Γ -M-K- Γ -A-L-H-A/L-M/K-H) utilisées dans le calcul de la structure de bande exécuté dans la présente étude. Les calculs des structures de bande du composé HoMnO_3 ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin associée à la structure hexagonale, calculées à 0 GPa avec les paramètres de maille optimisés en utilisant les deux approximations GGA et la TB-mBJ, pour les spins up et down dans les deux configurations ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Les différentes structures de bandes calculées dans notre travail sont illustrées sur les figures II.8, II.9, II.10 et II.11.

Pour la phase ferromagnétique (figure II.8), on remarque que la valeur de l'énergie du gap égale zéro (up ou dn), par contre en utilisant le potentiel TB-mBJ (figure II.9), on remarque l'apparition d'une zone interdite autour du niveau de fermi, où pour le spin up, le haut de la bande de valence (VB) est situé au point Γ et que le bas de la bande de conduction (CB) est situé au point Γ , ce qui indique que le HoMnO_3 a une bande interdite directe de $E_g = 0,50$ eV. Pour le spin down, on remarque que la bande interdite directe est d'environ 3.81 eV et elle se situe au point Γ .

De la même façon pour la phase antiferromagnétique, l'approximation GGA nous donne un caractère métallique ($E_g = 0$ eV) (figure II.10), par contre l'utilisation du potentiel TB-mBJ (figure II.11), on remarque que le haut de la bande de valence (VB) est situé au point A et que le bas de la bande de conduction (CB) est situé entre les points A et Γ , ce qui indique que le

HoMnO₃ a une bande interdite indirecte de $E_g = 0,60$ eV, un autre gap directe est observé d'environ 0,61 eV et se situé au point A, ces deux valeurs sont observés dans les deux structures de bande up et down.

Pour conclure, les différentes structures de bande pour les deux phases (FM et AFM) en utilisant le potentiel TB-mBJ, montrent un comportement semi-métallique. Les valeurs calculées des écarts des énergies des bandes interdites (gap) et leur nature sont regroupées dans le tableau II.5. On remarque que les valeurs du gap d'énergies calculées sont différentes pour chaque phase avec un écart important qui augmente considérablement lors du passage de GGA à TB-mBJ. Cette dernière est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [16]. Il est bien connu que TB-mBJ donne une très bonne estimation de la bande interdite des solides et son application a trouvé rapidement une grande efficacité pour donner des résultats pour les gaps énergétiques très proches de l'expérience.

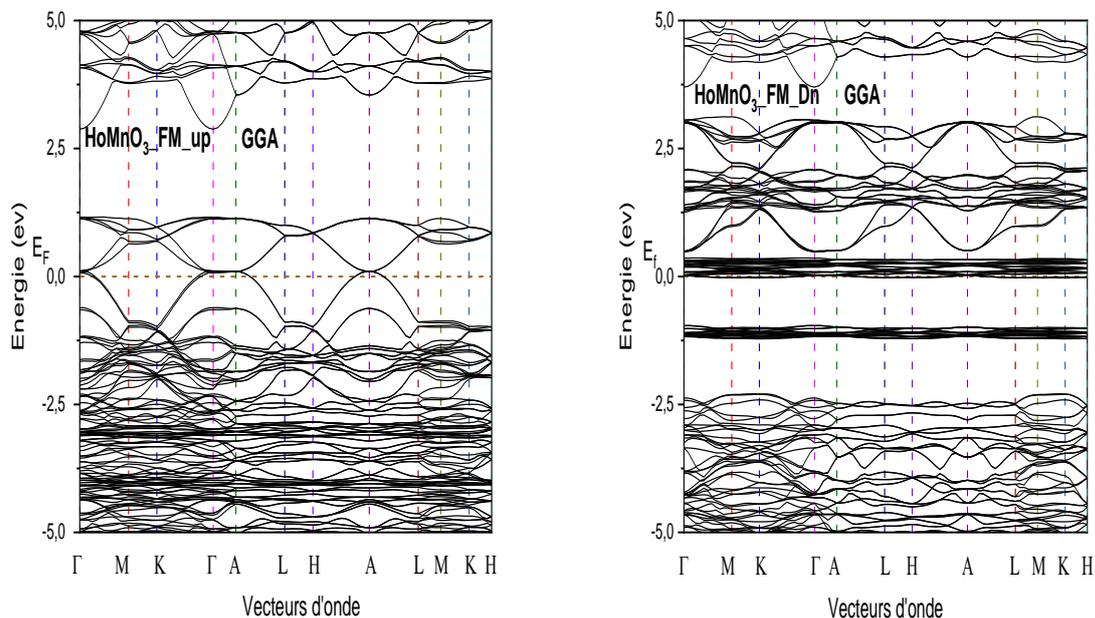


Figure II. 8 : Structures de bande calculées de $\text{HoMnO}_3_{\text{FM}}$ en utilisant GGA.

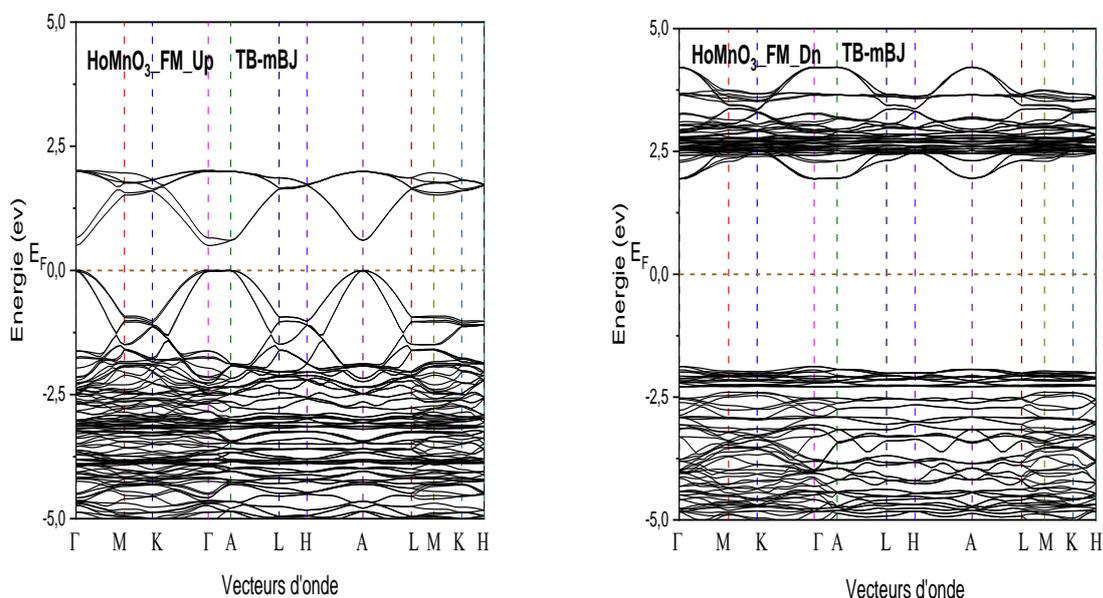


Figure II. 9 : Structures de bande calculées de $\text{HoMnO}_3_{\text{FM}}$ en utilisant TB-mBJ.

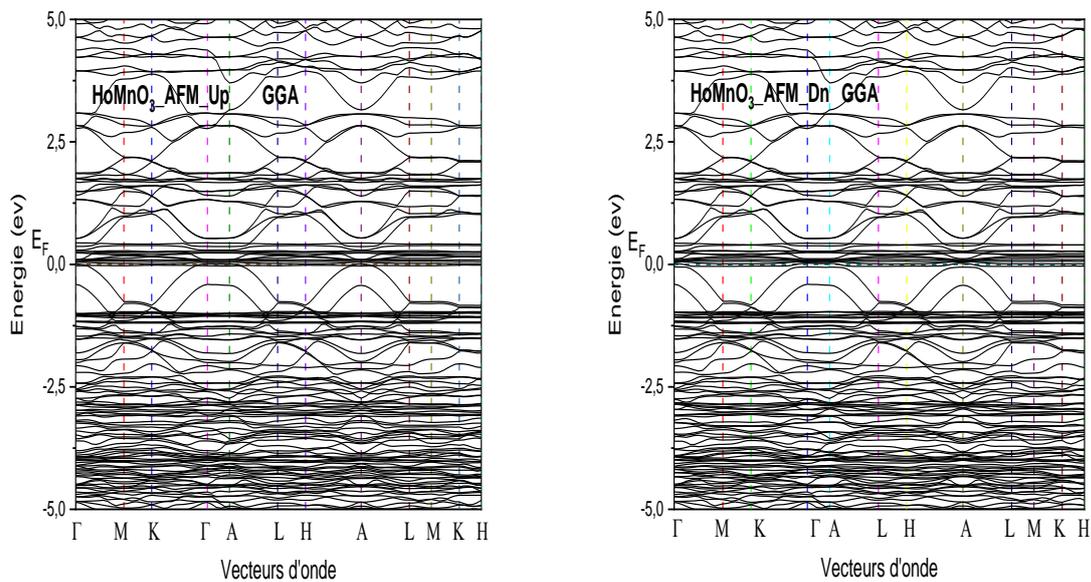


Figure II. 10 : Structures de bande calculées de HoMnO_3_AFM en utilisant GGA.

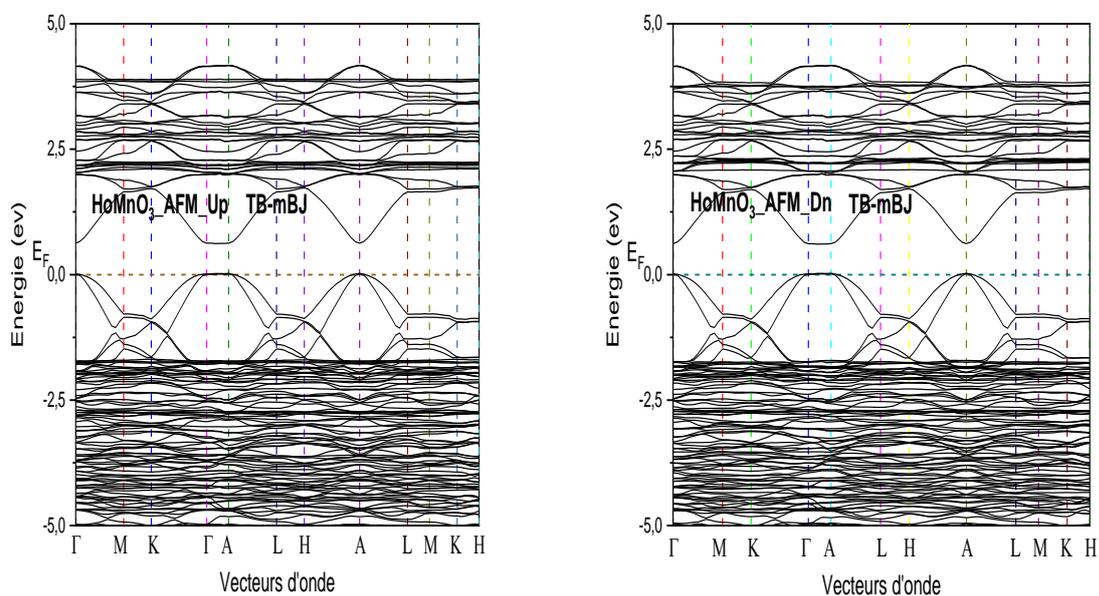


Figure II.11 : Structures de bande calculées de HoMnO_3_AFM en utilisant TB-mBJ.

Tableau II.5 : Energies des bandes interdites en eV.

<i>La phase</i>	<i>Spin</i>	<i>GGA</i>	<i>TB-mBJ</i>
<i>Ferromagnétique</i>	Up	0.00	0.5 ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)
	Dn	0.00	3.81 ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)
<i>Antiferromagnétique</i>	Up	0.00	0.60 (A \rightarrow A- Γ) 0.61 (A \rightarrow A)
	Dn	0.00	0.60 (A \rightarrow A- Γ) 0.61 (A \rightarrow A)

b. Densité d'états électroniques DOS

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS), on peut déterminer le caractère prédominant de chaque région. En tenant compte de la polarisation de spin (les spins up et down), les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de la phase ferromagnétique et antiferromagnétique sont calculées à leurs états d'équilibre par les deux approximations GGA et TB-mBJ. Les résultats projetés entrent, -20 et 10 eV sont illustrés sur les figure II.12 et II.13. Le niveau de Fermi (EF) est pris à une énergie de 0 eV. On remarque que les courbes du GGA et TB-mBJ se ressemblent avec une légère différence, donc on constate que l'utilisation de la GGA ou de la TB-mBJ n'influe pas de façon appréciable sur l'aspect des densités d'états.

D'après la figure II.12, on peut constater que le caractère magnétique est bien visible dans les densités d'état de notre matériau. En effet, les états de spins up et de spin down ne sont pas symétriques. Il en résulte un moment magnétique non nul pour l'oxyde HoMnO₃ (voir propriétés magnétiques). En plus, cette figure illustre les densités d'état totales et partielles calculées pour h-HoMnO₃ dans la phase FM. La bande de valence (VB) s'étend de -20 à 0 eV, la VB est divisée en deux parties, la plus basse de -19.5 à -17 eV (de -20 à -18 eV pour TB-mBJ) étant dominée par les états 2s(O) avec une modeste contribution des états 6p (Ho), le supérieur de la bande de valence de -6 à -1 (de -6 à -2 eV pour TB-mBJ) est principalement constitué de 2p (O) avec une très forte contribution des états 3d (Mn) et une légère contribution des états 4f (Ho).

On remarque la présence d'une faible hybridation entre les orbitales 2p (O) et les états 3d (Mn) et 4f (Ho) dans la partie des énergies supérieures de la VB et les orbitales 5d (Ho) dans la partie des énergies inférieures de la CB. Une telle hybridation entre des orbitales cationiques et anioniques conduit à une liaison mixte ionique-covalente dans le matériau HoMnO₃. Ce résultat peut être confirmé par la mesure du contour de charge.

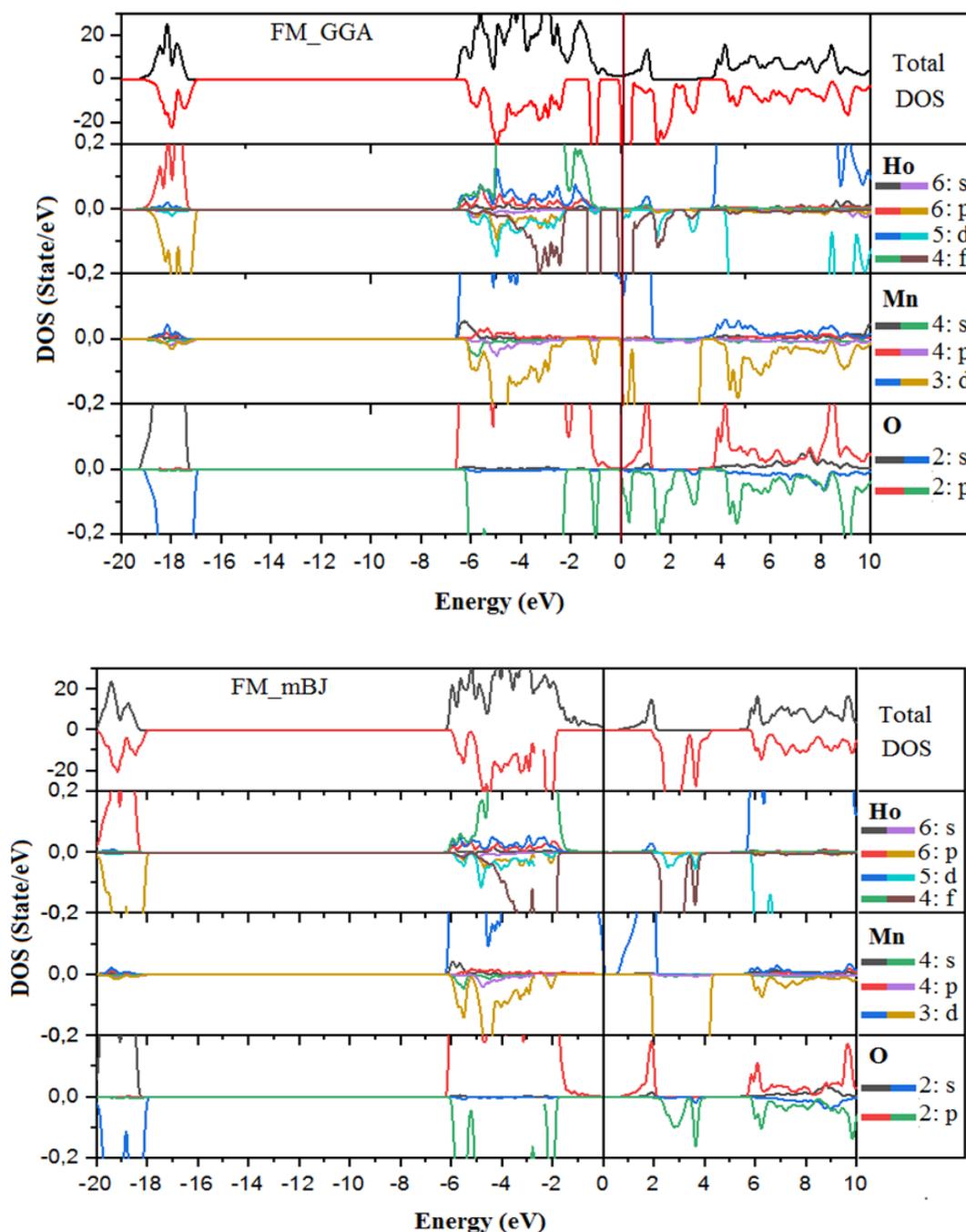


Figure II.12 : Densité d'états Totale et Partielle des états de HoMnO₃ calculée par GGA et TB-mBJ pour les spins up et dn dans la phase FM.

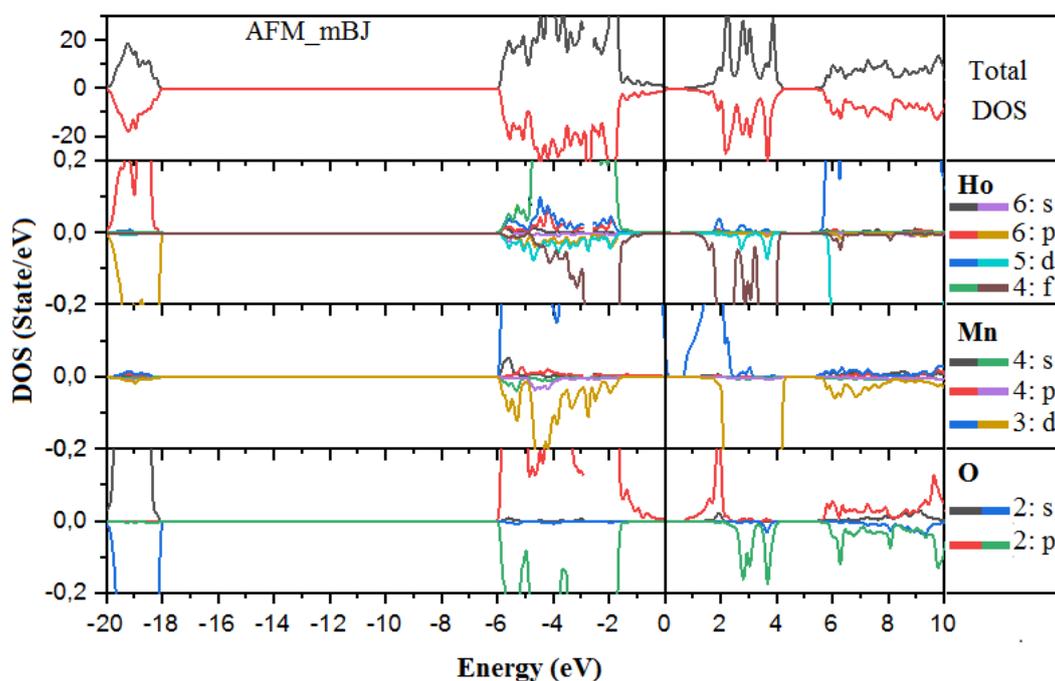
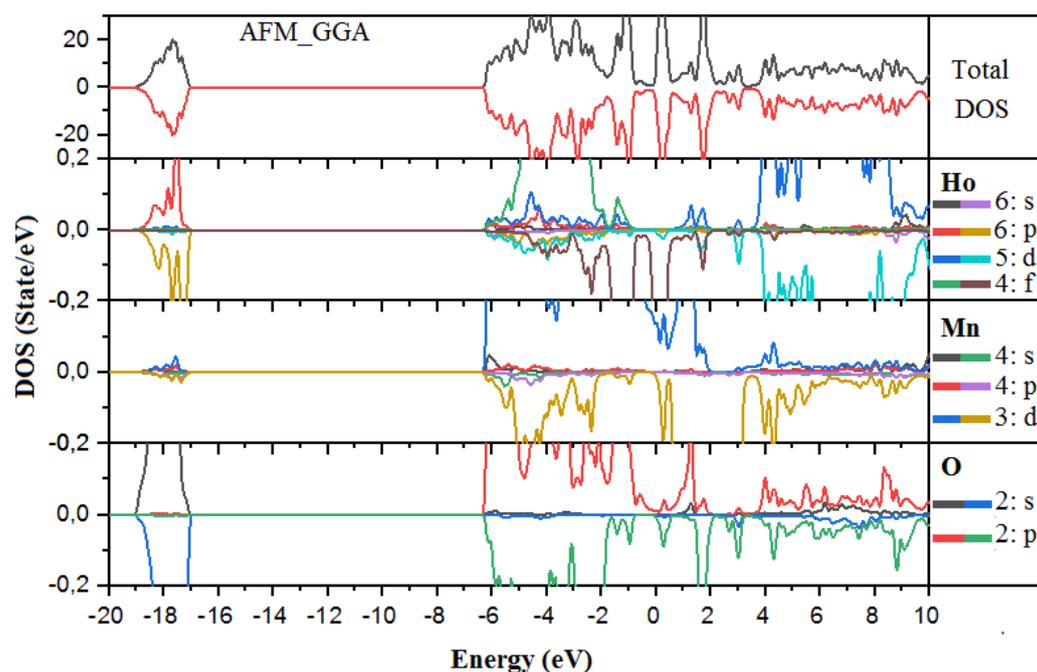


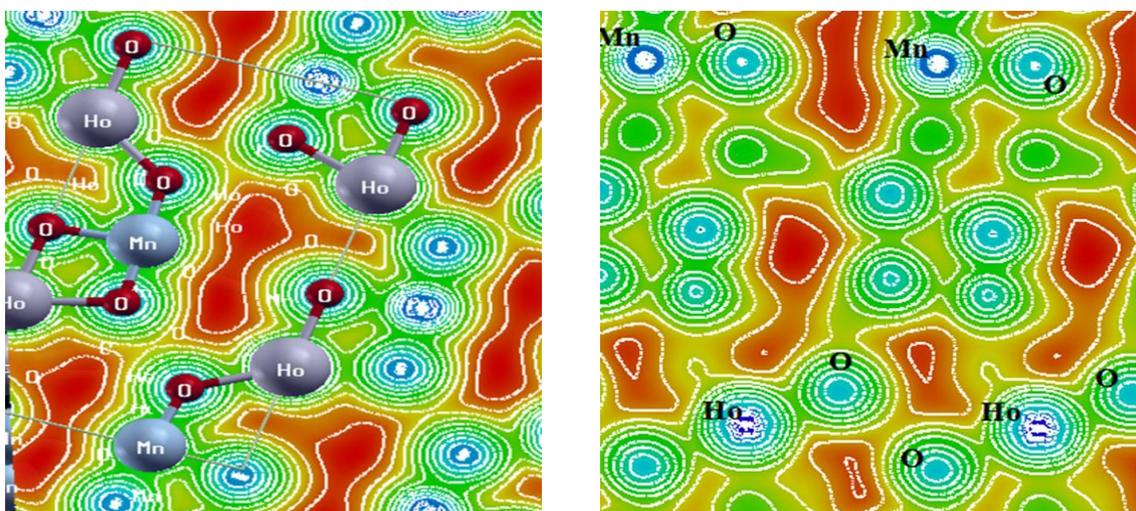
Figure II.13 : Densité d'états Totale et Partielle des états de HoMnO_3 calculée par GGA et TB-mBJ pour les spins up et dn dans la phase AFM.

De même pour la phase AFM (figure II.13), nos résultats obtenus par les deux approximations GGA, et TB-mBJ montrent l'existence d'une interaction entre les états $2s(\text{O})$ et $6p(\text{Ho})$ pour la région $[-19,-17]$ eV de la bande de valence (de -20 à -18 eV pour TB-mBJ). Une deuxième interaction dans la région $[-6,0]$ eV $[-6,0.5]$ pour TB-mBJ) dominée par les états $2p(\text{O})$ avec une très forte contribution des états $3d(\text{Mn})$.

On remarque la présence d'une faible hybridation entre les orbitales $2p(\text{O})$, $3d(\text{Mn})$, $4f(\text{Ho})$ et $5d(\text{Ho})$ au voisinage du niveau de fermi, ce conduit à une liaison mixte ionique-covalente dans le matériau HoMnO_3 .

c. la densité électronique :

Pour donner une bonne description pour les liaisons chimiques dans HoMnO_3 , nous avons calculé la densité de charge de notre matériau. Les cartes de la densité de charge servent comme un outil complémentaire pour parvenir à une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié et par conséquent sur le caractère ionique ou covalent des liaisons. La densité de charge électronique est définie comme étant la probabilité de trouver un électron de charge « e » dans une région de l'espace. La figure II.14 présente la distribution (contour) de charge le long un plan aléatoire contenant le maximum des atomes Ho, Mn et O dans les deux phases ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM).



FM

AFM

Figure II.14 : La densité de charge dans les deux configurations FM et AFM.

Figure II.14 présente la répartition des charges (cartes ou contours de charge) dans le plan avec le code XCrysdn pour les deux phases FM et AMF, elle montre une répartition de charge entre l'atome de Ho et l'atome O ce qui indique la présence d'un double caractère

ionique-covalent de la liaison Ho -O. Le même constat est observé entre les atomes de Mn et O. On signale que le caractère ionique dans la liaison Ho-O est plus grand que celui dans la liaison Mn-O.

II.4.2. Propriétés magnétiques de h-HoMnO₃

La structure optimisée de la phase ferromagnétique a été analysée pour déterminer les propriétés magnétiques de h-HoMnO₃, le moment magnétique total et partiel de HoMnO₃ ont été obtenus avec GGA et mBJ. Le moment magnétique dans les matériaux résulte de la somme des moments partiels des différents éléments et du moment de la zone interstitiel. Le moment magnétique total obtenu dans les deux approximations utilisées a une valeur élevée et entière de 48 indiquée dans le tableau II.6.

Le magnétisme dans ce composé est dû en premier lieu à l'élément Ho car c'est le principal contributeur au moment total. La valeur du moment partiel de Ho est respectivement de 3,89 μ B et 3.94 μ B pour GGA et mBJ. Ainsi l'élément Mn présente une forte contribution au moment magnétique total avec 3,21 μ B et 3.37 μ B pour GGA et TB-mBJ respectivement. Il est donc clair que la nature ferromagnétique et la grande valeur du moment magnétique total de HoMnO₃ sont principalement dues à Ho et Mn. Les valeurs des moments magnétiques interstitiels, partiels et totaux sont présentées dans le tableau II.6. Ainsi, le grand moment magnétique et sa valeur entière élucident davantage la nature semi-métallique et ferromagnétique de HoMnO₃, ce qui rend ce matériau un candidat majeur pour des applications de spintronique pour le stockage des données ou des informations.

Tableau II.6 : Le moment magnétique total et partiel (μ B) de HoMnO₃ par maille élémentaire.

<i>Méthode</i>		<i>Zone Interstitielle</i>	M_{Ho}	M_{Mn}	M_O	<i>Moment Total</i>
GGA	Moment par formule	0,68049	3,89252	3,21537	0,06190	7,97316
	Moment par maille	4,08294	23,35512	19,29222	1,11434	47,83896
TB-mBJ	Moment par formule	0.68049	3.94299	3.37818	0.05695	8.00259
	Moment par maille	3.06405	23.65796	20.26908	1.02512	48.01558
Exp	/	/	2.97 [11]	3.05 [11]	/	/

Dans le but de d'étudier l'effet de la pression sur le moment magnétique de notre matériau de la phase ferromagnétique, nous avons effectué des calculs FP-LAPW sur des différents volumes (pressions) et on a calculé le moment magnétique correspondant en utilisant l'approximation GGA. La figure II.15, présente la variation du moment en fonction du volume, on constate une variation du moment magnétique proportionnelle avec le volume et inverse avec la pression, ce qui reflète la présence d'une réactivité magnétique de notre matériau vis à vis une pression appliquée.

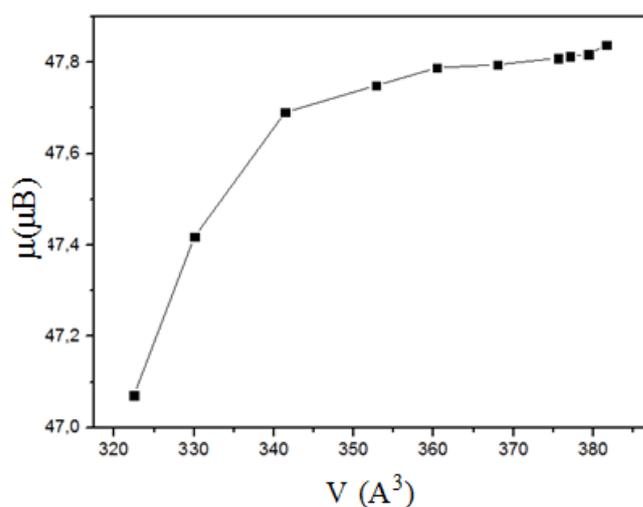


Figure II.15 : La variation du moment en fonction du volume.

II.5. Propriétés élastiques de h-HoMnO₃

Les constants élastiques C_{ij} déterminent la réponse d'un matériau à des forces (contraintes) externes, elles jouent un rôle très important dans la résistance mécanique du matériau. Elles nous fournissent également des informations sur le caractère de liaison entre les plans atomiques adjacents, comme elles peuvent être une source d'information sur l'anisotropie dans le matériau et enfin la stabilité mécanique de la structure. En appliquant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2K, on a pu calculer les constantes élastiques de h-HoMnO₃ pour la phase ferromagnétique, bien sûr cette étape vient après une très bonne optimisation de la structure et relaxation des atomes pour annuler les forces d'Hellmann-Feynman.

Le comportement élastique d'un cristallise dans le système hexagonal se caractérise complètement par cinq constants élastiques indépendants, Ces constantes nommées C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} avec $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ [19].

Tableau II.7 : Relations entre les matrices de déformation et les constantes élastiques C_{ij} pour le système hexagonal [19].

La matrice de déformation	structure cristalline après déformation	Relation des constantes élastiques
$\begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	Hexagonal	$C_{11} + C_{12} = M_2/V_0$
$\begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	Monoclinique	$C_{11} - C_{12} = M_2/V_0$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix}$	Hexagonal	$C_{33} = 2 M_2/V_0$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \delta \\ 0 & \delta & 1 \end{pmatrix}$	Triclinique	$C_{44} = M_2/2V_0$
$\begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix}$	Hexagonal	$2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33} = 2M_2/V_0$

D'où δ étant l'élément de contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée [20] :

$$E(V, \delta) = M_0 + M_1\delta_i + M_2\delta_i^2 + \dots \quad (2)$$

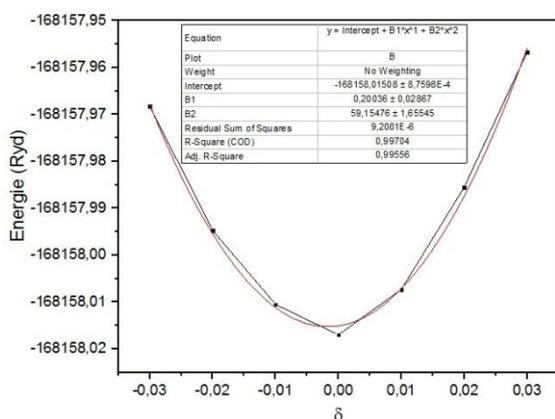
Avec :

$M_0 = E(V_0, 0)$ c'est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte), V_0 est le volume de la maille unitaire $M_1 = \sigma_i V_0$, et $M_2 = (C_{ii} V_0/2)$.

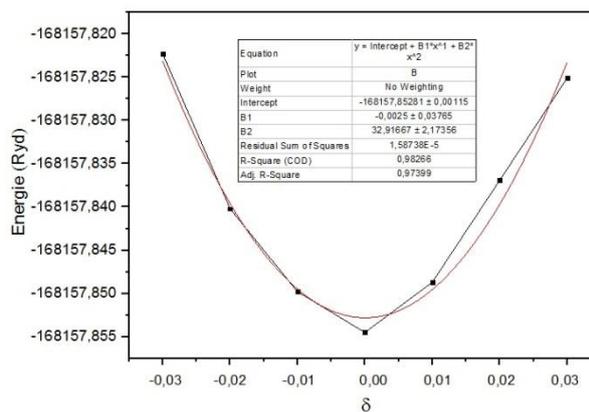
Par conséquent, le coefficient de second ordre d'un ajustement polynomial sur l'énergie de déformation par rapport à la composante de déformation déformante devrait donner la constante d'élasticité pour cette déformation [20] :

$$C_{ii} = \frac{2M_2}{V_0} \quad (i = 1 \text{ à } 3) \quad (3)$$

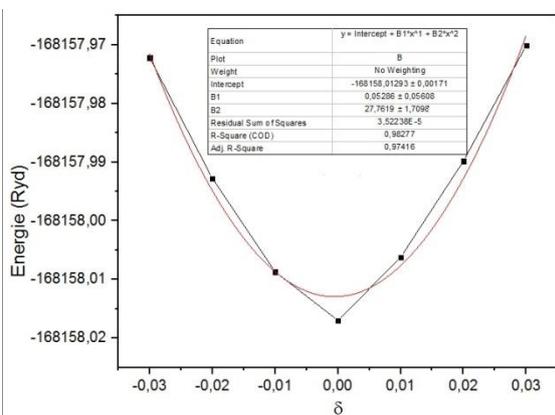
$$C_{ii} = \frac{M_2}{2V_0} \quad (i = 4 \text{ à } 6) \quad (4)$$



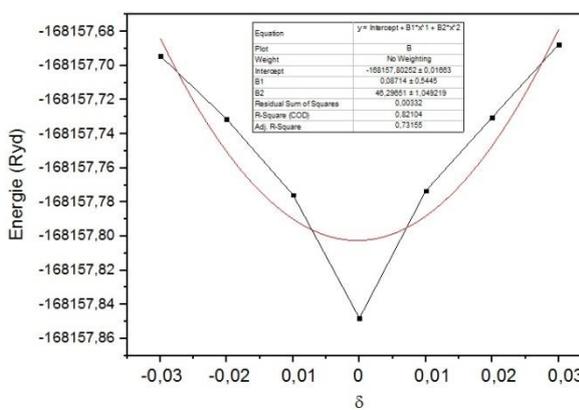
Déf 01



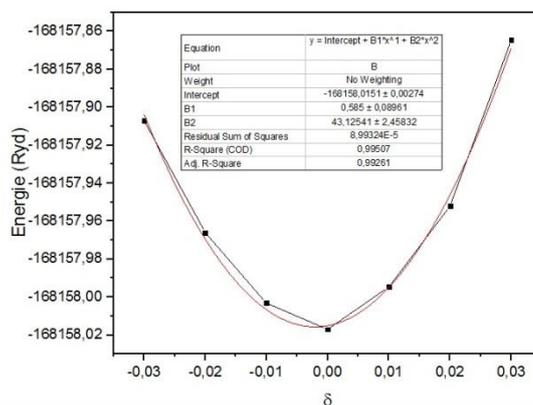
Déf 02



Déf 03



Déf 04



Déf 05

Figure II.16 : Energie de déformation en fonction du paramètre de déformation pour les cinq déformations différentes du cristal $h\text{-HoMnO}_3$ ferromagnétique en utilisant FP-LAPW

Dans ce système la stabilité mécanique nécessite que les quatre constantes indépendantes obéissent aux conditions de Born suivante [21] : $C_{11} > |C_{12}|$, $2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11}+C_{12})$, $C_{44} > 0$ et $C_{66} > 0$. Les résultats de calcul obtenus sont présentés dans le tableau II.8.

Tableau II.8 : Les constantes élastiques calculées (GPa) de h-HoMnO₃ en utilisant FP-LAPW-GGA

Constants élastiques (GPa)	C₁₁	C₁₂	C₁₃	C₃₃	C₄₄	C₆₆
	251	76	116	297	129	87

Les autres propriétés mécaniques : le module de compression (Bulk modulus) B, le module de cisaillement (Shear modulus) G, le module de Young E et le coefficient de poisson ν , ont été calculés à partir des constants élastiques C_{ij} , dans les trois approximations : Voigt- Reuss-Hill (VRH) [22], en utilisant les équations suivantes :

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] \quad (5)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (6)$$

$$G_V = \frac{1}{15} (2C_{11} - C_{12} + C_{33} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (7)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}C_{66}[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]}{2[3B_V C_{44}C_{66} + \{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2\}(C_{44} + C_{66})]} \quad (8)$$

$$B_{VRH} = \frac{1}{2} (B_V + B_R), \quad G_{VRH} = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (9), (10)$$

$$E = \frac{9GB}{3B+G} \quad (11)$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (12)$$

Tableau II.9 : Les modules de compressibilité B , de cisaillement G , de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν .

Modulus (GPa)	B_V	B_R	B_{VRH}	G_V	G_R	G_{VRH}	E	ν
	157.21	153.62	155.42	101.83	96.53	99.18	245.35	0.23

Le module de Young E sert à mesurer la rigidité d'un matériau. Le matériau est plus rigide si la valeur du module de Young est plus élevée ; la valeur du module de Young de notre composé (245 GPa) confirme sa dureté.

Autre facteur à discuter c'est le coefficient de Poisson, qui sa valeur indique le degré de direction alité des liaisons covalentes. Une valeur faible de $\nu = 0,1$ pour les matériaux covalents, alors que pour les matériaux ioniques, une valeur typique de ν est de 0,25[23]. Le coefficient de Poisson calculé pour notre matériau est inférieur à 0,25 (0,23). Ce qui confirme que la contribution ionique aux liaisons interatomiques du composé h-HoMnO₃ est présente, comme il a été observé dans l'étude des propriétés électroniques (DOS et densité électronique).

Références

- [1] H.Y. Hwang, S.W. Cheong, P.G. Radaelli, *et all*, Phys. Rev. Lett. 75, 914, (1995).
- [2] M. Fiebig, Th. Lottermosser, D. Fröhlich, A.V. Goltsev, *et all*, Nature. 419, 818, (2002).
- [3] R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, *et all*, Phys. Rev. Lett. 71, 2331, (1993).
- [4] B. Boumediene (2017), Effet de la substitution du Ca sur les propriétés structurales et magnétiques de la pérovskite orthorhombique TbMnO₃, Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [5] V. E. Wood, A. E. Austin, E. W. Collings and K.C. Brog, *J. Phys. Chem. Solids*.35, 859, (1973).
- [6] H.W. Brinks, H. Fjellvag, A. Kjekshus, *J. Solid State Chem.* 129, 334, (1997).
- [7] J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, *Inorg. Chem.* 39, 917, (2000).
- [8] K. Lukaszewicz and J. Karut-Kalicinska, *Ferroelectrics*. 7, 81, (1974).
- [9] I. Gelard (2009), Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO₃–Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques, Thèse de doctorat, Université de Grenoble institut national polytechnique de Grenoble, France.
- [10] A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martinez, et M. T. Fernandez-Diaz, *Chem. Mater.* 13, 1497-1505, (2001).
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*136, B864-870, (1964).
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* .140, A1133, (1965).
- [13] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B : Condens. Matter*, 12, 3060, (1975).
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J, 147, 71, (2006).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*45, 13244, (1996).
- [16] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*33, B34, 8822, (1986).
- [17] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 30, 244, (1944).
- [18] W. Setyawan, S. Curtarolo, *Computational Materials Science* 49, 299-312, (2010).
- [19] K. B. Panda, K. S. Ravi Chandran, *Computational Materials Science*, 35, 134-150, (2006).
- [20] D. C. Wallace, *Solid State Phys*, 25, 301-404, (1970).
- [21] F. Mouhat, F. X. Coudert, *Phys. Rev. B* 90, 224104, (2014).
- [22] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond*, A65, 349-354, (1952).
- [23] A. Yildirim, H. Koc, E. Deligoz, *Chin, Phys, B* 21(3), 37101, (2012).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons effectué une série de calculs de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec l'approximation du gradient généralisée GGA et TB-mBJ comme potentiel d'échange-corrélation pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et élastiques de pérovskite hexagonale HoMnO_3 dans les deux phases FM et AFM. D'après cette étude, on peut conclure les points suivants :

- ❖ En premier lieu et d'après l'étude structurale ; les résultats de nos calculs concernant les paramètres de maille et des positions atomiques calculées sont en très bon accord avec les données expérimentales. Ce qui reflète performance du code de calcul Wien2k et montre la fiabilité des calculs *ab initio*.
- ❖ L'étude des propriétés électroniques et magnétiques, à travers la structure de bande, la densité d'état et la densité électronique montre le caractère semi-métallique de notre oxyde, ainsi l'existence du caractère covalente-ionique dans les liaisons Ho-O et Mn-O.
- ❖ L'oxyde HoMnO_3 montre un grand moment magnétique vau $\sim 48 \mu\text{B}$ par maille, résulte des deux atomes magnétiques Ho et Mn, ce magnétisme varie inversement avec la pression (augmentation du volume).
- ❖ Finalement, Nous avons confirmé la stabilité mécanique de notre composé, après avoir calculé les différentes constantes élastiques. Le module de compression (Bulk modulus) B, le module de cisaillement (Shear modulus) G et le module de Young E de notre composé confirme sa dureté. D'où la valeur du coefficient de poisson σ confirme aussi la contribution ionique aux liaisons interatomique du composé h- HoMnO_3 .

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des composés de manganites de terres rares telles que HoMnO_3 avec structure hexagonale ont été étudiées à l'aide des calculs *ab-initio* basés sur la théorie de la densité fonctionnelle, ces calculs étant basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) sur le code Wien2k. L'accord des calculs DFT (FP-LAPW), y compris les paramètres de maille et les positions atomiques, avec les données expérimentales est très bon. Le calcul de la structure de bande et du DOS ont montré le caractère semi-métallique de notre composé et l'existence du caractère ionique-covalent dans les différentes liaisons. D'autres grandeurs telles que les constantes élastiques, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson ont été calculées et discutées.

Mots clés : DFT, ab initio, terres rares, propriété électronique, élastique, multiferroïc, ...

Abstract

The structural, electronic, magnetic and elastic properties of rare earth manganite compounds such as HoMnO_3 with hexagonal structure were investigated using ab-initio calculations based on functional density theory. These calculations were based on the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method on the Wien2k code. The agreement of DFT (FP-LAPW) calculations, including cell parameters and atomic positions, with the experimental data is very good. The calculations of the band structure and DOS show the semi-metallic character of our oxide and the existence of ionic-covalent character in the different bonds. Other quantities such as elastic constants, shear modulus, Young's modulus, and Poisson's ratio were calculated and discussed.

Keywords: DFT, ab initio, rare earths, electronic property, elastic, multiferroic, ...

ملخص

تمت دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية والمرونة لمركبات المنغنيز مثل HoMnO_3 ذو البنية السداسية باستخدام حسابات *ab-initio* القائمة على نظرية الكثافة الوظيفية ، وتستند هذه الحسابات إلى الطريقة تزايد الموجات الخطية مع احتساب جميع الإلكترونات (FP-LAPW) بالاستعانة بالبرنامج Wien2k . توصلنا إلى أن الحسابات باستعمال (FP-LAPW) DFT ، بما في ذلك قيم الشبكة والمواقع الذرية مقارنة مع البيانات التجريبية جيدة جدا. كذلك أظهرت حسابات بنية الشريط و DOS الطابع شبه المعدني للمركب خاصتنا، وكذا وجود الطبيعة التساهمية و الأيونية في الروابط الكيميائية. بعض المتغيرات الأخرى مثل ثوابت المرونة، معامل القص، معامل يونغ، معامل بيسون تم حسابها ومناقشتها.

الكلمات المفتاح: نظرية الكثافة الوظيفية، العناصر الترابية النادرة، الخصائص الإلكترونية، المرونة، المركبات المتعددة الخصائص، ...