



Université Mohamed Khider de Biskra
Entrez votre faculté
Entrez votre département

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la matière
Chimie
Chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Djoughaina TOUMI & Hala DEHAIMI

Le : jeudi 01 Juillet 2021

Etude *ab initio* des propriétés électronique et magnétique de la pérovskite $TmMnO_3$

Jury :

- | | | | | |
|------------------|----------|-----|-------------|------------|
| • Dr. Dalal | HARKATI | MCA | Univ-Biskra | Président |
| • Dr. Abdelhakim | CHADLI | MCA | Univ-Biskra | Rapporteur |
| • Dr. Nadia | NEBBACHE | MCA | Univ-Biskra | Examineur |

Année universitaire: 2020/2021

Dédicaces

Je dédie mon travail à

Les plus chères personnes dans ma vie :

Ma mère (Habiba) et mon père (Taïer).

A mes soeurs Abir et Aya et mon frère Amine.

A mon fiancé chers Eddine

A toute ma famille Toumi.

A tous mes amis, en particulier mon amie Hala.

Toumi Djouhaina



Dédicaces

Je dédie mon travail à

Les plus chères personnes dans ma vie :

Ma mère (Zohra) et mon père (Silami).

Mes sœurs Madiha et Nour et Dalel et mon frère Kamal.

A toute ma famille Dehaimi.

A tous mes amis, en particulier mon amie Djouhaina.

Dehaimi Hala



REMERCIEMENTS

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

*Nous remercions dans un premier temps mon encadreur **Dr. Abdelhakim CHADLI**, Maitre de conférences "A" à l'université de Biskra, pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de mémoire que pour son soutien moral.*

*Nous remercions également le jury de mon mémoire, **Dr. Nadia NABBECHE**, et **Dr. Dalal HAKATI**, qui m'a honoré en discutant de mon travail.*

*J'adresse mes vives reconnaissances au **Directeur de Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement** à l'université de Biskra et le chef d'équipe de chimie théorique et computationnelle, le **Pr. Salah BELAIDI**, qui m'a aidé pour réaliser ce travail.*

Nous remercions également tous les amis qui ont partagé avec nous de nombreux moments heureux et difficiles de la vie, et qui nous ont aidés à passer certaines épreuves durant cette période.

Liste des figures

Liste des figures	
Figure I.1 : Représentation de la structure pérovskite ABO_3 par la maille élémentaire.	6
Figure I.2 : Arrangement tridimensionnelle des octaèdres B de la structure pérovskite.	7
Figure I. 3 : Déplacement des cations B : a) un axe de tétrade $\pi/2$, b) un axe de triade $2\pi/3$, c) un axe dyade π	8
Figure I.4 : Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure de pérovskite simple a) face de la maille cubique b) milieu de la maille cubique.	9
Figure I.5 : pérovskite $BaTiO_3$ quadratique et cubique.	11
Figure I.6 : Passage entre les différentes mailles à partir de la structure cubique idéale.	12
Figure I.7 : Structure orthorhombique de cristal $SrRuO_3$.	12
Figure I.8 : Présentation de la maille monoclinique de cristal $GdFeO_3$.	13
Figure I.9 : Transition de phase dans $BaTiO_3$, $KNbO_3$.	14
Figure I.10 : Evolution de la structure stabilisée par les composés $RMnO_3$ en fonction du rayon de la terre rare	14
Figure I.11:La structure hexagonale $RMnO_3$	15
Figure I.12 : Schéma de la maille orthorhombique $RMnO_3$	17
Figure II.1. Division d'une cellule unitaire en une région « muffin-Tin » et une région interstitielle I.	33
Figure III.1 : Evolution de la structure stabilisée par les composés $RMnO_3$ en fonction du rayon de la terre rare.	43
Figure III. 2 : La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k.	47
Figure III. 3 : Etude de la convergence de l'énergie en fonction de RKmax	48
Figure III. 4 : La variation de l'énergie en fonction du volume dans la configuration ferromagnétique (FM).	49
Figure III. 5: La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a dans la	50

configuration ferromagnétique (FM).	
Figure III. 6: La variation de l'énergie en fonction du rapport b/a dans la configuration ferromagnétique (FM).	50
Figure III.7: Brillouin zone of ORC lattice. Path: Γ -X-S-Y- Γ -Z-U-R-T-Z	52
Figure III.8 : Structures de bande calculées de TmMnO ₃ _FM en utilisant TB-mBJ.	53
Figure III.9 : Densité d'états Totale et Partielle des états de TmMnO ₃ calculées par GGA, (a) configuration FM.	55
Figure III.10. La densité de charge calculée pour le TmMnO ₃ .	56
Figure III.11 : La variation du moment en fonction de la pression.	57

Liste des abréviations

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.

Exc: 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.

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.

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités sur les pérovskites	4
I .Introduction	5
II.1. La structure cristalline de pérovskite ABO₃	6
II.2. Distorsions de la structure pérovskite idéale	7
II.3. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite	8
II.4. Stabilité de la structure pérovskite	9
II.4.1. Condition géométrique	9
II.4.2. L'ionicité de liaison anion-cation	10
II.5. Les types des pérovskites	10
II.5.a. Pérovskite tétragonale	10
II .5.b .Pérovskite rhomboédrique	11
II.5.c. Pérovskite orthorhombique	12
II.5. d. Pérovskite monoclinique et triclinique	13
II.5.e Pérovskites polymorphes	13
III Pérovskites à base de manganèse	14
III.1 Pérovskites hexagonales	15
III .2 Pérovskites orthorhombiques	17
Références	18
Chapitre II : Le cadre théorique	21
Introduction	22
II. Fondements de la chimie quantique	23
II.1. Equation de Schrödinger	23
II.2.Fonction d'onde électronique	23
II.3. L'opérateur Hamiltonien	23
II. Approximations de Base	24
II.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	24
II.2. L'approximation à un électron	25
II.3. Approximation de Hartree-Fock	25
III. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	27
III. 1. Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité	27

III.2. Théorème de Hohenberg et Kohn	27
III.3. Approche Kohn et Sham	28
III.4. Fonctionnelle d'échange-corrélation	30
a. Approximation de la densité locale (LDA)	30
b. L'approximation du gradient généralisé GGA	31
III.5. Résolution des équations de Kohn-Sham	32
III.6. Approches Correctifs Hubbard & mBJ	36
IV. Protocole numérique	38
Références	39
Chapitre III : Etude des propriétés électronique et magnétique de la pérovskite TmMnO₃	42
I. Introduction	43
II.1. Détails de calcul	45
II.2. Test de convergence	46
III. Propriétés structurales de TmMnO₃	48
IV. Propriétés électroniques de TmMnO₃	51
a. La structure de bande	51
b. Densité d'états électroniques DOS	54
c. la densité électronique :	55
V. Propriétés magnétiques de TmMnO₃	56
Références	58
Conclusion générale	59



Introduction générale

Introduction Générale

La science des matériaux a connu au cours des dernières décennies un essor impressionnant de par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus précises et permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides. Le formidable progrès de l'outil informatique et des procédures de calcul numérique, a conduit à la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés physique et chimiques spécifiques. En effet, ces matériaux sont à l'origine de la percée de nombreuses technologies modernes.

Ces dernières années les physiciens ont porté un intérêt croissant à la simulation numérique qui est devenue aujourd'hui un enjeu stratégique en termes de recherche scientifique. En pratique, les simulations requièrent à la fois la définition précise d'un système et un modèle physique correct pour que les calculs permettent d'interpréter et/ou de prédire des résultats expérimentaux. Ainsi, il est devenu courant de parler «d'expériences numériques» qui définissent un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentale et théoriques.

Ces nouvelles techniques de calcul sont basées en général sur des méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques 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 où même irréalisables en laboratoire. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte à la résolution de l'équation de Schrödinger du système étudié. La méthode des ondes planes augmentées linéarités (FP-LAPW) est une méthode basée sur la DFT. Cette dernière est considérée comme l'une des plus précise actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FPLAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique.

Les matériaux possédant une structure pérovskite suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés structurales électriques et de leur comportement magnétiques. Ces propriétés sont sensibles à la température, la pression et aux changements de phase. La structure pérovskite est la structure adoptée usuelle a donné son nom à un type structural adopté par de nombreux matériaux synthétiques de type ABO_3 .

Les propriétés intrinsèques du matériau pérovskite peuvent changer par modifications de leurs éléments, offrant ainsi une multitude de propriétés physique (isolants à large gaps, semi conducteurs, capteurs, conducteurs ionique, métalliques et supraconducteurs). En fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B [1, 2] transition métal-isolant, piézo-électrique/ferroélectricité [3 ,4], D'autres parts, les combinaisons possibles des alliages pérovskites avec l'introduction des divers atomes peuvent être exploitées dans divers domaines d'applications technologiques du point de vue étude théorique et expérimental : mémoires non volatiles, mémoires à accès aléatoire (DRAM), doubleurs de fréquences, condensateurs, sonars piézoélectriques, capteurs ultrasoniques, technologie de puissance, radiocommunication, médecine, dispositifs piézoélectriques de surveillance et de sécurité L'utilisation des Oxydes pérovskites dans les applications technologiques s'accompagne naturellement d'un intérêt sans cesse renouvelé pour la connaissance des propriétés de cette famille de matériaux [5] .

Nous proposons dans ce travail une étude *ab initio* visant l'oxyde $TmMnO_3$ qui appartient à la famille $RMnO_3$ (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 [6].

L'oxyde $TmMnO_3$ cristallise dans système orthorhombique à température ambiante (groupe d'espace $Pbnm$) [7], 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 Tm et Mn [8], élucide le caractère ferromagnétique, ainsi sa nature semi-métallique, rend le matériau de $TmMnO_3$ un candidat majeur pour des applications de spintronique pour le stockage des données ou des informations [9, 10]

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.

La présente de mémoire en plus de introduction général et de conclusion se composent de 3 chapitres manuscrit est organisé de la manier suivant :

-Le premier chapitre, c'est l'état de l'art on présent de manière général les matériaux pérovskite.

-La deuxième chapitre, c'est le cadre théorique consacré aux fondements dans sa premier partie en présent le fondement de la théorique de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les approximations d'échange- corrélation de basse : LDA (approximation de la densité local), GGA (approximation du gradient généralisé), TB- mBJ (approximation Trn–Blaha modified Becke –Johnson), pour la deuxième partie on présente une description de la méthode LAPW.

-La troisième chapitre, c'est les résultats et discussions des différentes propriétés structurales et électroniques de $TmMnO_3$ ainsi qu'une comparaison avec certaines données expérimentales et autres résultats théoriques.

Références:

- [1] : D.M.Smyth. Rev. Mater. SCI, 15.329, (1985).
- [2] : N.Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori, Electronic conduction un oxydes, Springer –Verlag, Be
- [3] : H. Fu, R. E. Cohen, Nature A 403, 281 (2000).
- [4] : Y. Yamasaki, H. Sagayama, N. Abe, T. Arima, K. Sasai, M. Matsuura, K. Hirota, D.Okuyama, Y. Noda, Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 101, 097204 (2008). rlin, (2000).
- [5] : S.Benotmane, (2013), Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de $SrTiO_3$, Mémoire de master, Université Dr. Tahar Moulay de Saida, Saida.
- [6] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. Von Molnar, M. L. Roukes, Science, 294, 1488-1495, (2001).
- [7] K. Uusi-Esko, J. Malm *et al*, Materials Chemistry and Physics, 112, 1029-1034, (2008).
- [8] 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).
- [9] T. Kimura *et al*, Nature, 426, 55, (2003).
- [10] T. Lottermoser *et al*, Nature, 430, 541,(2004).



Chapitre I

Généralités sur les pérovskites

I .Introduction

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où **A** étant le cation le plus gros, **B** le plus petit et **X** l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

Les manganites ou oxydes de manganèse à valence mixte $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ont été étudiés par Jonker [1] au cours de ses travaux dans les années 1950 sur la nature de l'ordre magnétique dans des manganites à base de lanthane. Ces matériaux ont une structure pérovskite dont la formule chimique s'écrit $\text{Ln}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ où Ln est un ion de terre rare ($\text{La}^{3+}\text{Pr}^{3+}$, Nd^{3+} , etc...) et D est un ion alcalinoterreux (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} etc...) ou alcalin (Li^+ , Na^+ , K^+ , etc...). Avant la substitution partielle de la terre rare, le manganèse est trivalent: Mn^{3+} (cas du manganite de lanthane La MnO_3 par exemple). La valence mixte des ions manganèse ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) peut être générée dans ces manganites suite au dopage par un divalent (ou éventuellement par création de lacunes ou auto dopage). Un état de spin polarisé est présent dans les ions manganèse Mn^{3+} et Mn^{4+} , possédant quatre ($3t_{2g}$, $1e_g$), respectivement trois ($3t_{2g}$), électrons non appariés dans les cinq orbitales d du manganèse. De ce fait les manganites sont appelés des demi- métaux. Cet état de spin polarisé du manganèse est à la base de la compréhension des phénomènes régissant les propriétés de magnéto - transport ainsi que les applications potentielles de ces manganites.

II.1. La structure cristalline de pérovskite ABO_3

Les matériaux qui possèdent la structure cristalline pérovskite, comme $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, peuvent être regroupées sous la formule chimique générale ABO_3 où A et B sont des cations métalliques et O un anion, possèdent la structure pérovskites. Dans la maille élémentaire cubique de la structure pérovskite idéale est décrite par le paramètre de maille ($a \approx 4 \text{ \AA}$) de groupe d'espace $Pm3m$.

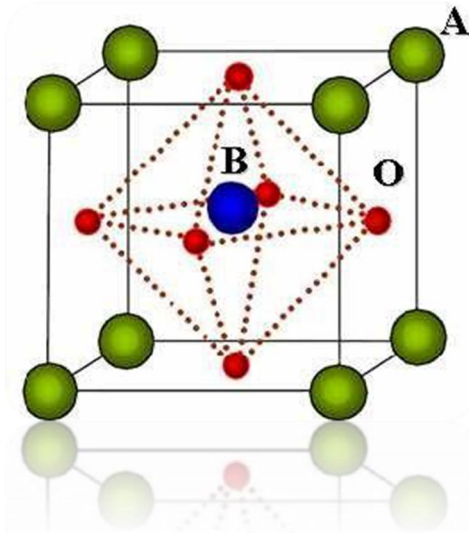


Figure I.1 : Représentation de la structure pérovskite ABO_3 par la maille élémentaire.

Les sites A peuvent être occupés par une vingtaine d'éléments chimiques (principalement Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} et les terres rares). Près de cinquante éléments peuvent se placer en position B, les plus gros cations A sont placés aux sommets du cube $(0, 0, 0)$; avec un nombre de coordination 12, le plus petit cation B au centre de cube $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; de charge plus importante avec un nombre de coordination 6, et les anions O situés au centre de chaque face du cube $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; forment un octaèdre régulier[2]. **(Figure I.1)**

Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est cubique simple Centro symétrique, c'est une structure tridimensionnelle qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact qui interdit quasiment la formation de compositions interstitielles. C'est pour cela qu'il est facile de la décrire comme un réseau d'octaèdres BO_6 , reliés entre eux par les sommets, comme le montre dans la **(figure I.2)** [3].

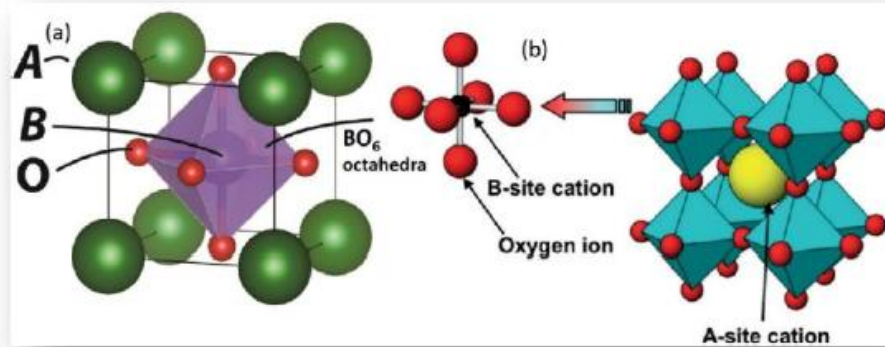


Figure I.2 : Arrangement tridimensionnelle des octaèdres BO_6 de la structure pérovskite.

Il existe deux catégories de pérovskite en fonction de types d'atomes qui occupent les sites A et B :

- **Les structures pérovskites simples**

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome comme : $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$...

- **Les structures pérovskites complexes**

Ce sont les structures ABO_3 dont l'un des deux sites A et B est occupé par deux types d'atomes comme : $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$, $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$... [4]

II.2. Distorsions de la structure pérovskite idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 . Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm\bar{3}m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique ou même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion **B** qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin [5].

Pour préserver un degré maximum de symétrie, le déplacement de cations doit être suivant l'un des axes de symétrie de l'octaèdre (figure I.3) :

- les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.
- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.

En effet, le déplacement des cations métallique influent fortement la longueur des liaisons cation-anion (B-O) ainsi les propriétés diélectriques des phases pérovskite [6]. Aussi, l'inclinaison des octaèdres BO_6 rigides reliés par les sommets ce type est observé lorsque le rayon de cation A est faible.

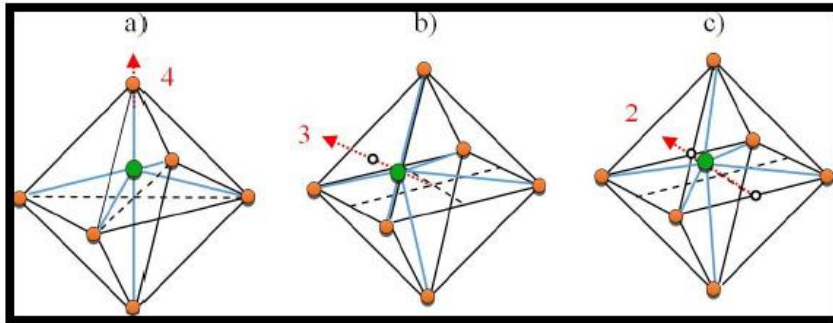
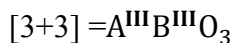
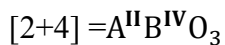
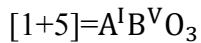


Figure I. 3 : Déplacement des cations B : a) un axe de tétrade $\pi/2$, b) un axe de triade $2\pi/3$, c) un axe dyade π [6].

II.3. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite¹

Pour former un oxyde de structure pérovskite, les cations (A_{m+} , B_{n+}) doit attribués à certaine considération, la somme des ($m+n$) des cations égale à +6 pour que la charge de système devient nulle, pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite sur la base des valences cationiques :



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type : $A_{1-x}A_xBO_3$, $AB_{1-x}B_xO_3$, $A_{1-x}A_xB_{1-y}B_yO_3$, A_2BBO_3 , ect.....

II.4. Stabilité de la structure pérovskite

Selon le type de cations A et B la stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

II.4.1. Condition géométrique

Goldschmidt [7] a défini un critère géométrique, appelé facteur de tolérance t ou de Goldschmidt, qui tient compte de la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite, selon l'équation suivante :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad \text{ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}}$$

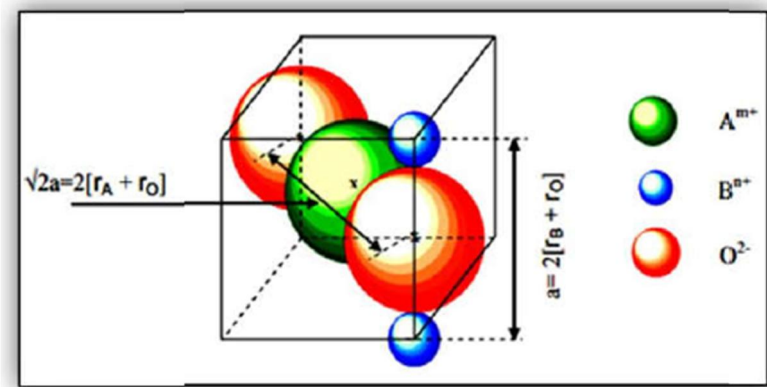


Figure I.4 : Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure de pérovskite simple a) face de la maille cubique b) milieu de la maille cubique.

R_A , R_B , R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B, O respectivement d_{A-O} , d_{B-O} sont les distances cation- oxygène.

D'après ce critère, l'empilement de la structure pérovskite est parfait (cubique) si t égale 1, les distorsions de la phase pérovskite sont remarquables si le facteur de tolérance est situé entre les deux valeurs 0,75 et 1. J. B. Phillip *et al.* [8] ont résumés l'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme suit (**Tableau I.1**) [9]:

Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de facteur de tolérance.

$t > 1.06$ hexagonal Exp : PbTiO ₃	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite			$t < 0.75$ Ilménite
	$0.99 < t < 1.06$ Cubique Exp : SrTiO ₃	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion Rhomboédrique Exp : LaCO ₃ , BaFeO ₃	$0.75 < t < 0.95$ Distorsion Orthorhombique Exp : GdFeO ₃	

II.4.2. L'ionicité de liaison anion-cation

Le second critère de stabilité, de la structure pérovskite ABO₃, concerne le degré d'ionicité de la liaison anion-cation.

La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling[10] :

$$\Delta E = (X_{A-O} + X_{B-O})/2$$

X_{A-O} : la différence d'électronégativité entre A et O.

X_{B-O} : la différence d'électronégativité entre B et O.

Des valeurs de ΔE élevées favorisent la stabilité thermique de la structure pérovskite.

II.5. Les types des pérovskites

Peu d'études menées sur les pérovskites montrent une symétrie idéale cubique, hormis les cas où le matériau est traité à très haute température [11]. Ainsi, il est démontré que la symétrie de ces oxydes est, en majorité, orthorhombique ou rhomboédrique, et, dans des cas plus rares, tétragonale ou monoclinique [12]. La symétrie idéale cubique subit des distorsions (élongation, déformation) à cause de divers paramètres.

II.5.a. Pérovskite tétragonale

Une déformation en structure tétragonale comme la pérovskite BaTiO₃ Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique dont la structure à température ambiante [13] est quadratique de groupe d'espace P4mm avec les paramètres de maille : $a = 3,986 \text{ \AA}$ et $c = 4,026 \text{ \AA}$. Cette structure dérive de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres TiO₆. Ces déformations sont dues aux déplacements des atomes Ti [14].

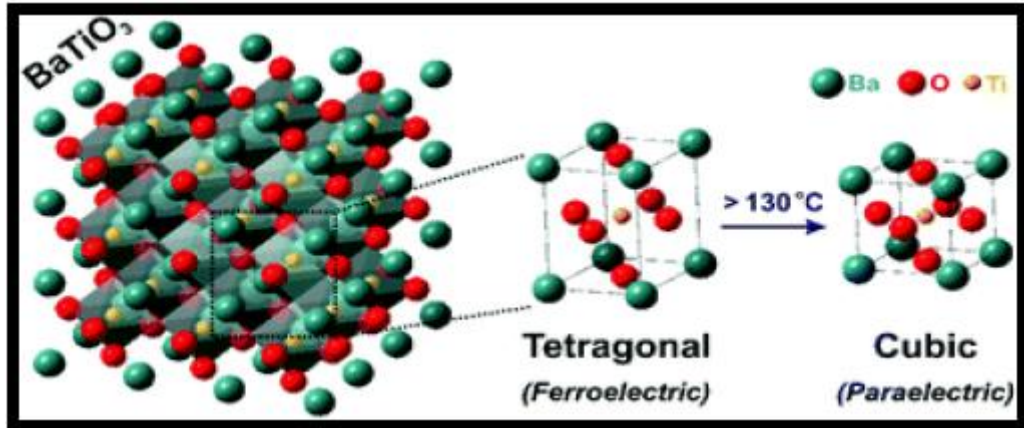


Figure I.5 : pérovskite BaTiO₃ quadratique et cubique.

II .5.b .Pérovskite rhomboédrique

La structure rhomboédrique est due à une rotation des octaèdres BO₆ autour de la direction cubique [111]. La maille élémentaire contient deux unités formulaires ($z = 2$) de ABO₃. La maille rhomboédrique est la maille élémentaire d'une maille primitive hexagonal contenant six unités formulaires de ABO₃ dont les paramètres de maille sont $a_H = b_H = \sqrt{2}a_c$ et $c_H = 2\sqrt{3}a_c$, où a_c est le paramètre de la maille cubique (figure I.6). Les paramètres de la maille rhomboédrique a_R et α_R sont reliés à ceux de la maille hexagonale par les relations [15] :

$$a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + c_H^2}; \quad \sin\left(\frac{\alpha_R}{2}\right) = \frac{3}{2 \sqrt{3 + \frac{c_H^2}{a_H^2}}}$$

Avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples de structure rhomboédriques sont LaCoO₃, PrAlO₃, etc...

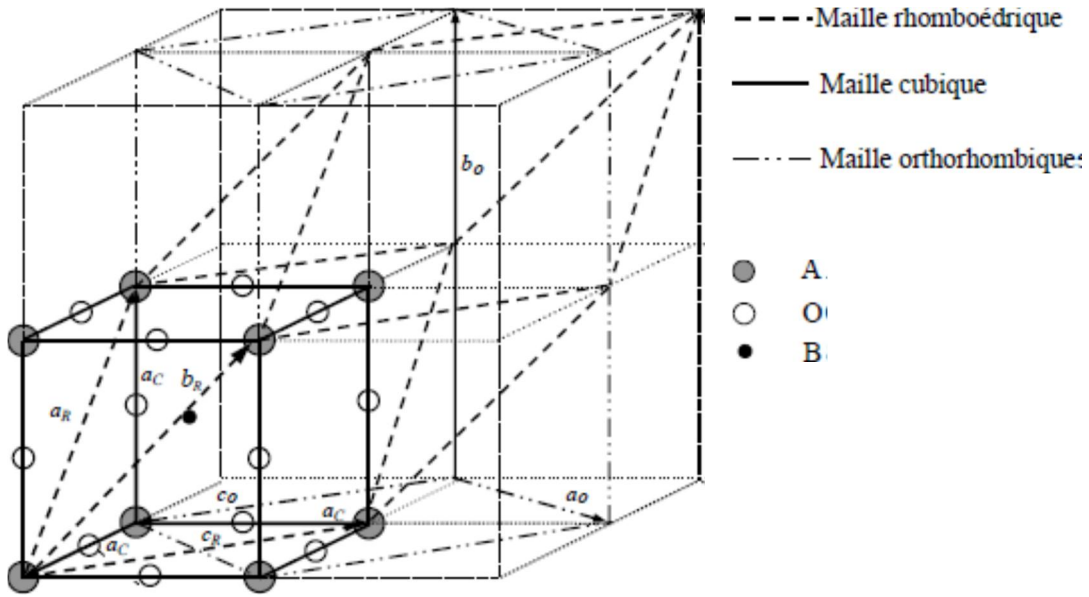


Figure I.6 : Passage entre les différentes mailles à partir de la structure cubique idéale [15].

II.5.c. Pérovskite orthorhombique

Cette structure est généralement décrite soit dans le groupe d'espace Pnma soit celui de Pbnm. Cette structure est due à la distorsion de la structure cubique idéale le long de la diagonale de la face du cube ce qui nous amène à une maille élémentaire contenant quatre unités formulaires ($z = 4$) de ABO_3 (figure I.6). La maille est décrite comme un parallélépipède d'axe $a \approx b \approx \sqrt{2}a_c$ et $c \approx 2a_c$ ou a_c est le paramètre de la maille cubique [15]. Exemples des matériaux adoptants la structure orthorhombique distordue $LaMnO_3$, $LaRhO_3$, $NaMgF_3$, $SrRuO_3$, etc.....

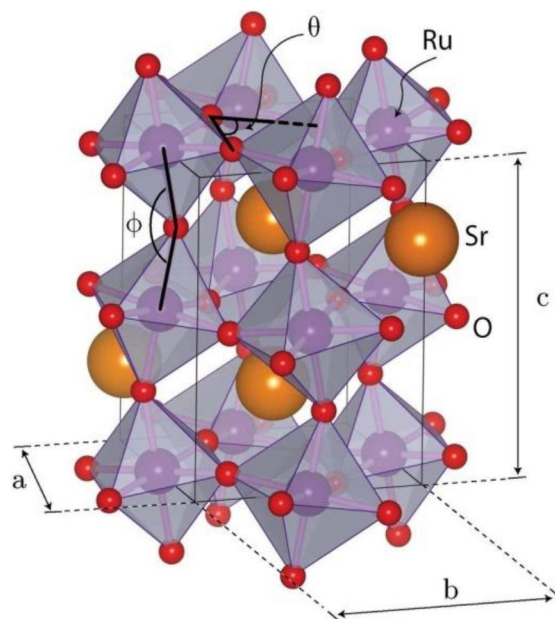


Figure I.7 : Structure orthorhombique de cristal $SrRuO_3$ [16].

II.5. d. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires monocliniques (BiMnO_3 , BiScO_3) ou tricliniques (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans d'autres 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'un pseudo-maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [17].

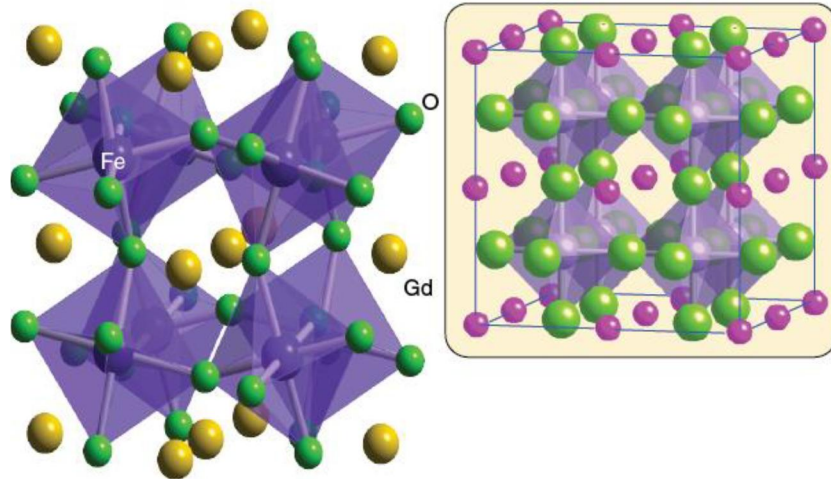


Figure I.8 : Présentation de la maille monoclinique de cristal GdFeO_3 .

II.5.e Pérovskites polymorphes

Un grand nombre de matériaux pérovskites 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 des températures :

Rhomboédrique \rightarrow orthorhombique \rightarrow tétragonale \rightarrow cubique

Ces changements de phases sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo-cubique avec $a = 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à basse température [17].

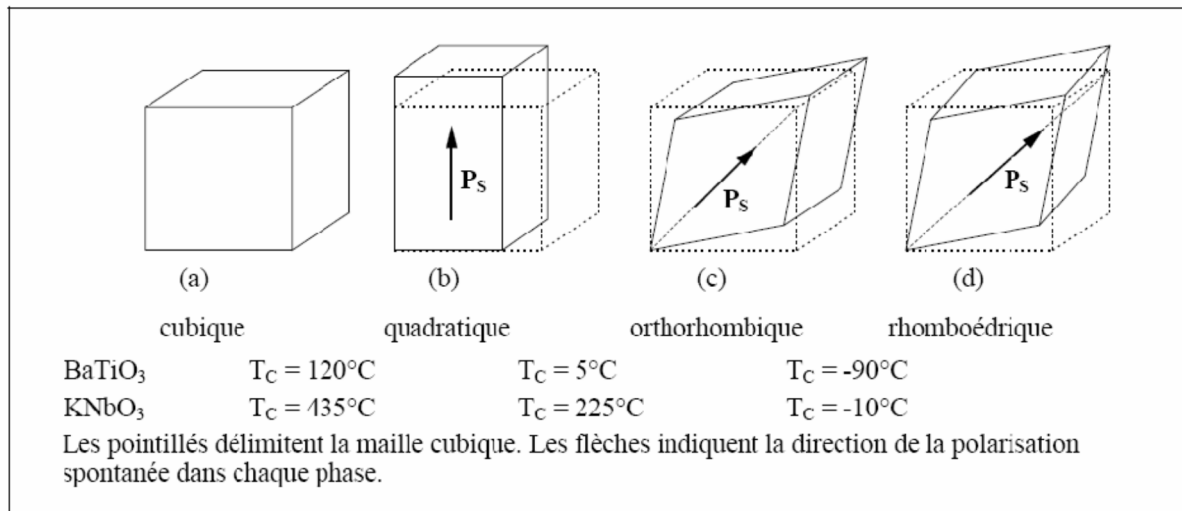


Figure I.9 : Transition de phase dans BaTiO₃, KNbO₃ [18].

III Pérovskites à base de manganèse

Les oxydes de manganèse de formule générale RMnO₃ (R = élément terres rares) nommés les manganites des terres rares, ont été intensément étudiés ces dernières années en raison des propriétés excitatrices qu'ils possèdent, telles que la magnéto-résistance colossale (CMR) et les effets multiferroïques [19-20]

Les systèmes RMnO₃ sont structurellement divisés en deux sous-systèmes :

- Les composés dont le rayon ionique de la terre rare est le plus petit cristallisent dans une structure hexagonale (groupe d'espace P63cm ou P63/mmc). Il s'agit des composés de Ho, Dy, Er, Tm, Yb, Lu et YMnO₃.
- Les composés dont le rayon ionique de la terre rare est le plus élevé cristallisent dans une structure de type pérovskite orthorhombique (groupe d'espace Pbnm). Il s'agit des composés de La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Y, Ho et DyMnO₃.

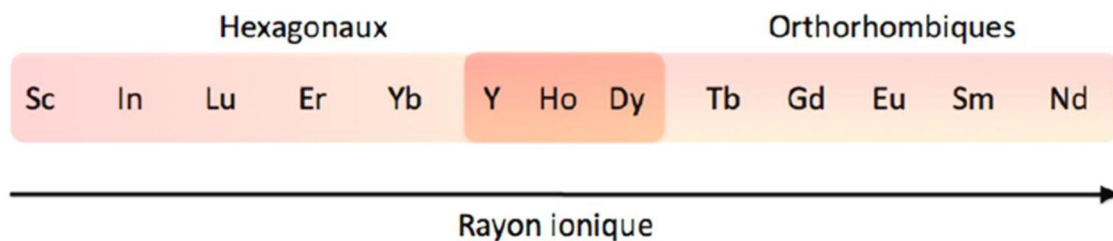


Figure I.10 : Evolution de la structure stabilisée par les composés RMnO₃ en fonction du rayon de la terre rare.

Les composés Ho, Y et DyMnO₃ cristallisent dans une structure soit orthorhombique soit hexagonale suivant les conditions de synthèse utilisées [22].

III.1 Pérovskites hexagonales

De nombreuses études ont été menées ces dernières années sur ces composés. On peut citer en particulier la pérovskite ; YMnO_3 [21, 22], YbMnO_3 [21,23], HoMnO_3 [21,24], ErMnO_3 [21,25], InMnO_3 [26], ScMnO_3 [21, 27] et DyMnO_3 [28,29]. Les composés RMnO_3 dont le rayon ionique de la terre rare est le plus petit cristallisent dans une structure hexagonale. Bertaut a déterminé les caractéristiques essentielles de ces composées dans les années 1960 [30,31] et identifie le groupe d'espace par diffraction de neutrons. Toutes les réflexions de Bragg s'indexent dans le groupe d'espace hexagonal P63cm . La structure est alors non centrosymétrique et autorise une polarisation spontanée.

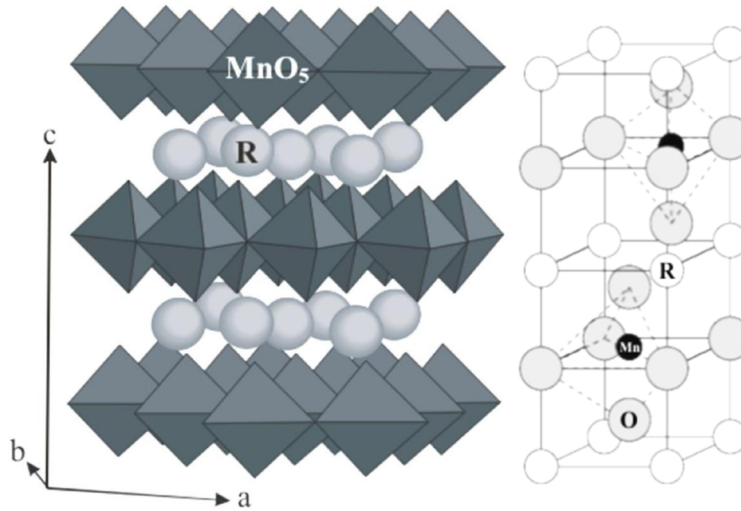


Figure I.11: La structure hexagonale RMnO_3 [32]

Les températures de mise en ordre antiferromagnétique et ferroélectrique sont bien distinctes ($T_N \approx 70\text{-}130$ K et $T_C \approx 570\text{-}1350$ K [33]) faisant de ces matériaux des multiferroïques de type I. Dans ces composés, les atomes de manganèse reposent au centre de bipyramides formées par les atomes d'oxygène. Ces bipyramides se placent dans des plans perpendiculaires à l'axe $\sim c$ de la structure et forment un réseau triangulaire d'atomes de manganèse. Ce réseau triangulaire induit une forte frustration magnétique pour les atomes de manganèse et les moments magnétiques de ces atomes s'arrangent alors dans le plan ($\sim a, \sim b$) à 120° les uns par rapport aux autres. Cette structure conduit à des propriétés électrique, magnétique et magnéto-électrique différentes de celles observées sur les pérovskites. Ces composés possèdent différents ordres à longue portée [34] :

- un ordre ferroélectrique ;
- un ordre antiferromagnétique porté par les atomes de manganèse ;

– un ordre magnétique porté par les terres rares, lorsque celles-ci apportent une contribution magnétique.

Tableau I.2 :Facteur de tolérance t pour les manganites hexagonaux RMnO₃ (R = A, B= Mn, R_{Mn} = 0,83Å et R_O = 1,27Å).[35]

Atome A	R _A (Å)	Facteur de tolérance t
Er	0.95	0.75
Gd	0.94	0.74
Tb	0.92	0.74
Dy	0.91	0.73
Y	0.90	0.73
Ho	0.89	0.73
In	0.80	0.70
Er	0.89	0.73
Tm	0.88	0.72
Yb	0.86	0.72
Lu	0.86	0.72
Sc	0.75	0.68

Un couplage magnéto-électrique a été observé pour la première fois sur le composé YMnO₃ [36] , pour lequel un accident à TN est vu sur l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température. Les mesures de spectroscopie non linéaire de Fiebig *et al* ont ensuite confirmé cette hypothèse [37]. Différentes explications ont été avancées pour expliquer cette anomalie sur la constante diélectrique. Goltsev *et al* ont proposé que l'effet soit dû à l'interaction piezomagnétique entre les domaines ferroélectrique et antiferromagnétique [38]. De leur côté, Hanamura *et al* expliquent ces anomalies par une dépendance des intégrales d'échanges au signe de la polarisation grâce au couplage spinorbite [39] .

Le rôle du sous réseau de terres rares peut être important dans ces systèmes. Il y a une mise en ordre magnétique à longue portée pour les réseaux de terres rares à des températures plus basses que TN. Par exemple, dans le composé HoMnO₃, un ordre antiferromagnétique s'établit pour les ions Ho³⁺ à 40 K, comme mis en évidence par diffusion magnétique résonante de rayons X [40]. Le contrôle de l'ordre magnétique par un champ électrique est

observé dans le composé HoMnO_3 [41], dans lequel l'ordre antiferromagnétique des ions Ho^{3+} devient ferromagnétique sous l'application d'un champ électrique.

III.2 Pérovskites orthorhombiques

Les composés pérovskites orthorhombiques RMnO_3 s'indexant dans le groupe d'espace Pbnm avec un facteur de Goldschmidt $0,8 < t < 0,9$. La figure I.12 présente la structure de la maille orthorhombique. Cette maille est caractérisée par 3 paramètres de réseau distincts $a \neq b \neq c$ et 3 angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La distorsion de la maille augmente quand le rayon de l'ion de terre rare diminue. La maille contient 4 formules RMnO_3 .

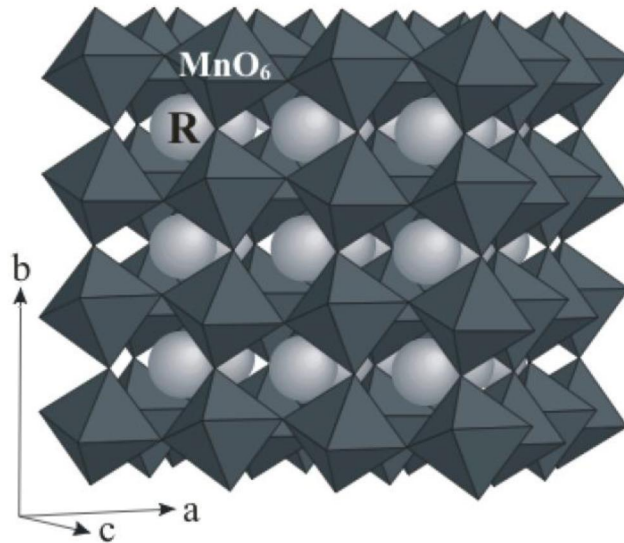


Figure I.12 : Schéma de la maille orthorhombique RMnO_3 [32]

Comme déjà mentionné, les pérovskites à base d'atomes de manganèse ont fait l'objet d'une découverte importante sur le couplage magnéto-électrique, mais la structure magnétique de cette famille de composés orthorhombiques est assez complexe et très dépendante de la taille de l'ion de terre rare. Ainsi le diagramme de phase en fonction de la température et de l'angle Mn-O-Mn présente de nombreuses transitions de phases. En effet, il a été montré qu'il est possible de contrôler la polarisation spontanée par l'application de faibles champs magnétiques sur le composé TbMnO_3 [42]. Pour $27 \leq T \leq 42$ (K), le composé TbMnO_3 montre un ordre antiferromagnétique et il est modulé sinusoïdalement avec un vecteur de modulation de la structure magnétique le long de l'axe \vec{b} . En dessous de $T=27$ K, la structure magnétique s'ordonne en spirale avec un vecteur de modulation indépendant de la température. Il y a alors brisure de la symétrie d'inversion, ce qui donne lieu à l'apparition d'une polarisation spontanée selon l'axe \vec{c} . L'émergence de cette polarisation spontanée due à l'ordre magnétique montre déjà l'existence d'un fort couplage magnéto-électrique. De

plus, en appliquant un champ magnétique selon l'axe \vec{b} , il y a réorientation de la polarisation de l'axe \vec{c} à l'axe \vec{b} . Il est également observé une variation de 10% de la constante diélectrique par l'application de faibles champs magnétiques. Le même phénomène est observé dans d'autres manganites orthorhombiques comme DyMnO_3 [43].

Références

- [1] G.H. Jonker, *Physica* **22**(1956) 707
- [2]: **A. Arrar**, (2019), Synthèse et analyses physiques de surface des films pérovskites type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ pour des applications magnétiques, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Oran.
- [3]: **R. Roukos**, (2015), Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure Pérovskite cas du système $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{CaTiO}_3$, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne/Franche-Comté, France.
- [4]: **S. Kennour**, (2011), Synthèse par Technique Sol-Gel et Caractérisation de compositions diélectriques de formulation $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$, Mémoire de Magister, Université Mouloud - Mammeri -de Tizi Ouzou, Tizi Ouzou.
- [5]: **B. Bouremal**, (2019), Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0-0,1-0,2-0,3$), Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Biskra.
- [6]: **F. Bouchareb**, (2017), Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de l'hétérostructure $\text{SrMnO}_3/\text{SrVO}_3$, Mémoire de Master, Université Abou Beker Belkaid-Tlemcen. Tlemcen.
- [7]: **V. M. Goldschmit**, *Geochem, Vert. Elem.* pp.7, 8 (1927).
- [8]: **J.B. Phillip**, P. Majewski, L. Alff, A.Erb, R. Gross, *Phs. Rev.*, B28, 2003, 1444 .p.13
- [9]: **W.G. Cady**, *Piezoelectricity*, McGraw-Hill, New York (USA), (1946).
- [10]: **H.Abdennouche, K.Hassani**, (2014), détermination de la limite de substitution dans le système $\text{SrTiO}_3\text{-NaF-MgF}_2$, Mémoire de Master, Université A. MIRA - Béjaïa, Béjaïa.
- [11]: **C.D. Chandler, C. Roger**, M.J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1205.
- [12]: **R.L. Hines**, (1997), "Atomistic simulation and ab-initio studies of polar solids", thèse

de doctorat, University of Bristol, Angleterre.

[13]: **F.Z. Fadil**, T. Lamcharfi, F. Abdi, and M. Aillerie, *Cryst. Res. Technol.* 46 4, 368 – 372 (2011).

[14]: **A. Khareif**, (2012), Synthèse, caractérisation et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_xCa_y[(Zr_{1-y}Ti_y)_{0.75}(Sb)_{0.25}]O_3$, Mémoire de Magister, Université Mentouride Constantine, Constantine.

[15]: **H. Saoudi**, (2018), Synthèse et caractérisation des matériaux $La_{0.8}Ca_{0.1}Pb_{0.1}Fe_{1-x}CO_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) : Application dans le domaine de capteurs de gaz de NH_3 et CO , Thèse de doctorat, Université Aix Marseille et de l'Université de Sfax, Tunisie.

[16] : **J. M. Rondinelli, N. M. Caffrey**, Materials Department, University of California, Santa Barbara, California (2008) 93106-5050.

[17]: **C.Y. Benaissa**, (2018), Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC₃ Etude du premier principe, Thèse, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Mostaganem.

[18]: **N. Bensemma**, (2013), synthèse, caractérisation et étude structural de nouveaux matériaux ferroélectriques classiques ou relaxeurs, thèse de doctorat, université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene Bab Ezzouar, Alger.

[19] Z.J. Huang, Y. Cao, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue, C.W. Chu, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 2623.

[20] F. Yen, C. dela Cruz, B. Loren *et al*, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 2163

[21] K. Uusi-Esko, J. Malm *et al*, *Materials Chemistry and Physics.* 112 (2008) 1029.

[22] S. Lee, A. Pirogov *et al*, *Physical Review B* 71 (2005) 18.

[23] M. Divis, J. Holsa, *et al*, *Journal of Alloys and Compounds*, 451 (2008) 662.

[24] O.P. Vajk, M. Kenzelmann *et al*, *Physical Review Letters*, 8 (2005) 94.

[25] J. Vermette, S. Jandl and M. M. Gospodinov, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 20 (2008) 42.

[26] A. A. Belik, S. Kamba *et al*, *Physical Review B*, 5 (2009) 75.

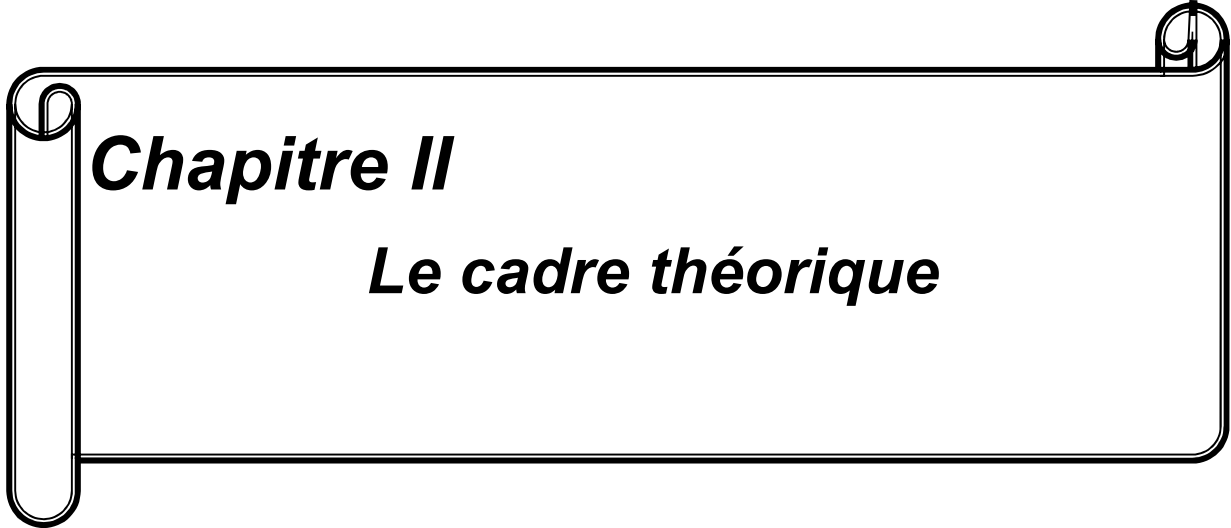
[27] T. Bredow, K. Jug et R.A. Evarestov. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 2 R10 (2006) 243.

[28] J. H. Lee, P. Murugavel *et al*, *Applied Physics Letters*, 90 (2007)

[29] S. Nandi, A. Kreyssig *et al*, *Physical Review B*, 78(7) (2008).

[30] E. F. Bertaut and M. Mercier. *Physics Letters*, 5(1) (1963) 27

- [31] E. F. Bertaut, M. Mercier and R. Pauthenet, *Journal De Physique*, 25(5) (1964) 550.
- [32] I.E. Graboy A.A. Bosak Gorbenko *et al*, *Chemistry of Materials*, 15(13) (2003) 2632.
- [33] G. A. Smolenskii and I. E. Chupis. *Sov. Phys. Usp.*, 25 (1982) 475.
- [34] H. Sugie, N. Iwata, and K. Kohn. *J. Phys. Soc. Japan*, 71 (2002) 1558.
- [35] Li, K. C. K. Soh and P. Wu, *J. Alloy. Compd.* 372, (2004) 40.
- [36] Z. Katsu. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu. *Phys. Rev. B*, 56 (1997) 2623.
- [37] M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Frölich, and R. V. Pisarev. *Nature*, 419 (2002) 818.
- [38] A. V. Goltsev, R. V. Pisarev, Th. Lottermoser, and M. Fiebig. *Phys. Rev. Lett*, 90 (2003) 177204.
- [39] E. Hanamura and Y. Tanabe. *J. Phys. Soc. Japan*, 72 (2003) 1959.
- [40] S. Nandi, A. Kreyssig, L. tan, J. W. kim *et al*. *Phys. Rev. Lett*, 100 (2008) 217201.
- [41] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. hohlwein, J. Ihringer, and M. Fiebig. *Nature*, 430 (2004) 541.
- [42] T. Rado, J.M. Ferrari, and W. G.Maisch. *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 4041.
- [43] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez, and Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett*, 92 (2004) 257201.²



Chapitre II

Le cadre théorique

Introduction

Les tentatives de la description du comportement d'un matériau et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques ont connus plusieurs succès. Et il est devenu possible depuis plusieurs années de calculer les différentes propriétés d'un ensemble d'atomes à partir des lois de la mécanique quantique. Partant d'un système mono-électronique à un système multiélectronique, les équations d'états deviennent plus en plus compliquées et difficile à résoudre basant sur des théories limites, il fallait attendre jusqu'aux années 1967 et la naissance de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) (Density Fonctionnel Theory) [1,2], qui propose d'autres formalismes pour décrire les différentes propriétés d'un tel système. La théorie de la densité fonctionnelle « DFT » et les méthodes *ab initio* qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux. Les progrès considérables dans ces dernières années, à la fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils informatiques, font que la modélisation de composés réels et à structures éventuellement complexes devient parfaitement envisageable avec des moyens et un temps de calcul plus ou moins rapide. Ce chapitre fournit un bref aperçu sur les techniques théoriques que nous avons utilisées pour étudier les différentes propriétés des oxydes RMnO_3 . Après une petite introduction, la première section présente le formalisme de l'équation de Schrödinger et les principales approximations de la chimie quantique, à ça voir l'approximation adiabatique et celle de Hartree-Fock. La deuxième section est consacrée à la théorie DFT, leur principe, théorèmes et les approximations utilisées pour le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation (LDA et GGA). Dont, dans la dernière section un coup d'œil sur les méthodes des ondes plans augmentés (APW et LAPW) et sur le code de calcul utilisé dans cette étude, c'est bien le Wien2k.

II. Fondements de la chimie quantique

II.1. Equation de Schrödinger

Pour l'intérêt d'étudier la matière, il est possible, en principe, de calculer toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes à partir des lois de la mécanique quantique. Considérons un système matériel constitué de N électrons positionnés en $\{\vec{r}_i\}$, et M noyaux atomiques positionnés en $\{\vec{R}_j\}$. En mécanique quantique, toute information d'un tel système est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger [3-5] indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

D'où : H: Opérateur hamiltonien

Ψ : Fonction d'onde du système, dépend des coordonnées des noyaux et des électrons.

E: Valeur propre de l'hamiltonien, représente l'énergie totale du système.

II.2. Fonction d'onde électronique

La résolution de l'équation aux valeurs propre, impose impérativement une fonction d'onde qui doit satisfaire le principe de Pauli ; pour cela, elle doit inclure le spin de l'électron, sous la forme de spin-orbitale. Sa détermination exigera en outre des approximations qui lui imposent une forme a priori : l'approximation orbitale, et le développement en une combinaison linéaire d'un nombre limité d'orbitales atomiques (LCAO) [6].

II.3. L'opérateur Hamiltonien

L'opérateur hamiltonien H peut se décrire par la relation simplifiée suivante :

$$H = T + U = (T_e + T_n) + (U_{e-n} + U_{e-e} + U_{n-n})$$

D'où sa relation détaillée est comme suite :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta r_i}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\Delta R_j}{M_j} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|R_j - r_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{|r_i - r_k|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq l} \frac{e^2 Z_j Z_l}{|R_j - R_l|}$$

$$T_e = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta r_i}{m_i}: \text{L'énergie cinétique des électrons de masse } m_i \text{ et coordonnées } r_i.$$

$$T_n = \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\Delta R_j}{M_j}: \text{L'énergie cinétique des noyaux de masse } M_j \text{ et coordonnées } R_j.$$

$$U_{e-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|R_j - r_i|}: \text{L'interaction Coulombienne entre électrons et noyaux.}$$

$$U_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{|r_i - r_k|}: \text{L'interaction Coulombienne entre électrons-électrons.}$$

$$U_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq l} \frac{e^2 Z_j Z_l}{|R_j - R_l|}: \text{L'interaction Coulombienne entre noyaux-noyaux.}$$

Il faut noter qu'il existe des solutions analytiques que pour quelques systèmes très simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes

et de molécules. Mais dans le cas général des systèmes d'intérêt chimique ou physique, qui sont le plus souvent poly-atomiques et multiélectroniques, l'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue analytiquement. C'est pourquoi il faut chercher un certain nombre d'approximations, pour traiter ce genre de systèmes.

II. Approximations de Base

II.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born-Oppenheimer (M. Born (1882-1970) et R. Oppenheimer (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c.-à-d.

une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est connue sous le nom «approximation adiabatique de BO» [7] qui est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux.

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. Donc, le mouvement des noyaux est négligeable, et leur énergie cinétique est nulle, et par conséquent l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux devient constante. On peut alors écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes ; une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique :

$$\psi[\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}] = \psi_e[\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}] \times \phi_N[\{\vec{R}_i\}]$$

avec : $\{\vec{R}_i\} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$: représente l'ensemble des coordonnées des noyaux ;

$\{\vec{r}_i\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}$: Représente l'ensemble des coordonnées des électrons.

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique $\psi_e[\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}]$, et l'équation de Schrödinger devient sous la forme :

$$H_e \Psi_e = E \Psi_e$$

Cette approche conduit à un hamiltonien dit hamiltonien électronique pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux.

$$H = H_{el} = T_e + V_e + V_{en}$$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Ces simplifications ne suffisent pas donc pour résoudre le problème, donc

on recourt à d'autres approximations complémentaires.

II.2. L'approximation à un électron

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) :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_{\vec{r}_i} + V_{\text{eff}}(\vec{r}_i) \right\} \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i)$$

Où : $V_{\text{eff}}(\vec{r}_i)$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l' $i^{\text{ème}}$ 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 [8].

II.3. Approximation de Hartree-Fock

Une troisième approximation vient de compléter celle de Born-Oppenheimer et celle d'un seul électron, est celle proposée en 1928 par Hartree [9], dans celle-ci, la fonction d'onde à N électrons $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron (mono-électroniques) :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \varphi_3(\vec{r}_3) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}_i)$$

Et les équations du système à résoudre seront données par :

$$H \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i)$$

Avec cette approximation, l'énergie totale du système :

$$\begin{aligned} E = & \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T_e + V_{ee} + V_{en} | \psi \rangle \\ E = & \sum \left\langle \varphi_i(\vec{r}_i) \left| -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right| \varphi_i(\vec{r}_i) \right\rangle + \sum \langle \varphi_i(\vec{r}) | V_{\text{ext}} | \varphi_i(\vec{r}) \rangle + \\ & \frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq 1} \left\langle \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') \left| \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right| \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') \right\rangle \end{aligned}$$

$T = \langle \psi | T | \psi \rangle$: L'énergie cinétique totale des électrons.

$E_H = \langle \psi | V_{ee} | \psi \rangle$: L'énergie coulombienne entre les électrons (énergie de Hartree).

$E_{ext} = \langle \psi | Ven | \psi \rangle$: L'énergie d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux. L'algorithme général suivi pour résoudre ces équations est appelé Champs autocohérent ou SCF (Self-Consistent Fields).

Bien que la fonction d'onde proposée par Hartree soit une solution de l'équation ($H_e \Psi_e = E_e \Psi_e$), mais elle ne respecte pas le *principe d'exclusion de Pauli*, et elle ne tient pas en compte les effets d'échange et de corrélation. Dans le but d'éliminer ces lacunes de l'approximation de Hartree, Hartree et Fock [10] ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater [11] :

$$\Psi_{el} = \Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_2(r_1) & \dots & \varphi_N(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N) & \varphi_2(r_N) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

Où chaque fonction d'onde φ_i est dite *spin orbital*, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatiale et l'autre est une fonction de spin (*haut* ou *bas*). De cette manière, la nature des électrons (fermions) est respectée et donc le principe de Pauli est aussi respecté. Le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe variationnel. L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree-Fock EHF donnée par la relation suivante :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{SD} | \hat{H} | \Psi_{SD} \rangle$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \left[\iint |\varphi_i(r_i)|^2 \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} |\varphi_j(r_j)|^2 \cdot dr_i dr_j - \iint \varphi_i(r_i) \varphi_j^*(r_j) \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \cdot \varphi_i(r_i) \varphi_j^*(r_j) \cdot dr_i dr_j \right]$$

D'où : $\hat{h} = -\frac{1}{2} \Delta - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|R_j - r|}$

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 :

$$U_{HF}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^N [\hat{J}_j(\vec{r}_i) - \hat{K}_j(\vec{r}_i)]$$

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumées aux points suivants [12] :

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

Finalement, il est facile de comprendre et de conclure que la méthode de Hartree-Fock est considérée comme la première étape dans l'évolution théorique de la DFT.

III. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

III. 1. Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité

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

Une nouvelle théorie, appelée « la théorie de la fonctionnelle de la densité » (en anglais ; Density Functional Theory: DFT), proposée par W. Kohn et P. Hohenberg (1964) [1] puis par P. Hohenberg et L. J. Sham (1965) [2] qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique des systèmes réels à plusieurs électrons par une densité électronique, fonction plus simple et plus maniable. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de *Thomas* [13] et *Fermi* [14] en 1927. Dans leur premiers travaux, *Thomas* et *Fermi* ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par *Dirac* en 1930[15], qui a introduit l'approximation d'échange locale.

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

III.2. Théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps, elle est basée sur deux théorèmes fondamentaux: [1]

Théorème 1 :

Le premier théorème montre la relation entre la densité électronique et le potentiel extérieur créé par les noyaux : « pour un système d'électrons en interaction, le potentiel

externe $V_{ext}(r)$ est déterminé d'une façon unique par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ ». Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien et à travers ce dernier, les propriétés du système peuvent être calculées.

Théorème 2 :

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

Grâce à cette méthode, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une équation de la densité $\Psi(\rho)$. La résolution de l'équation de Schrödinger, passe par la détermination du potentiel extérieure qui fixe l'hamiltonien et ensuite résoudre cette équation qui donne la fonction d'onde (fonction propre) qui nous ramène à la densité $\rho(r)$. Par conséquent, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique [16, 17] :

$$E[\rho(\vec{r})]=\langle\Psi|H|\Psi\rangle= F[\rho(\vec{r})]+\int V_{ext}(\vec{r})\cdot\rho(\vec{r})\cdot d\vec{r}$$

Avec :

$$F[\rho(\vec{r})]= T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$$

D'où F est une fonctionnelle universelle de la densité électronique (la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn). Elle est dite universelle, car elle est commune pour tout système électronique, puisqu'elle ne dépend que de la densité électronique (qui est déterminé par le V_{ext} qui diffère d'un système à un autre) [18]. Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn montrent que la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale de ce dernier et cela en appliquant le principe variationnel. Elle doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

- $\rho(\vec{r}) \geq 0$
- $\int_s \rho(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} = N$

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

III.3. Approche Kohn et Sham

La théorie de la fonctionnelle de la densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit succéder à l'approche proposée par Kohn et Sham en 1965.[2] cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes.

Kohn et Sham proposent de remplacer le système multi particules en interaction qui obéit à l'hamiltonien de l'équation ($H_e \Psi_e = E_e \Psi_e$) par un système auxiliaire (sans interactions)

plus facile à résoudre. L'approche de Kohn et Sham suppose que la densité électronique à l'état fondamental du système réel est égale à celui d'un autre système fictif de particules sans interactions [19]. Ceci conduit à résoudre un ensemble d'équations pour des particules indépendantes comme celles de Hartree ou Hartree-Fock.

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

$$E_0[\rho] = T_0[\rho] + U_0[\rho] \quad (*)$$

Où : E_0 : La contribution électronique à l'énergie totale de l'état fondamental du système réel.

T_0 : L'énergie cinétique du système réel.

U_0 : L'énergie potentielle du système réel (externe et Hartree-Fock) : $U_0=U_{HF} + U_{ext}$.

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

$$E[\rho]=T[\rho] + U_H[\rho] + U_{ext}[\rho] \quad (**)$$

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

T : l'énergie cinétique.

U_H : l'énergie potentielle de Hartree.

U_{ext} : l'énergie potentielle externe.

La soustraction de (**) et (*) donne :

$$E_0-E = T_0-T + (U_{HF}-U_H)$$

Cette différence n'est que l'énergie de corrélation électronique [19] exprimée par :

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

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

$$E_x = U_{HF} - U_H$$

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

$$E_{xc}= E_{corr}+ E_x$$

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

$$E_0[\rho]=T[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho]+ U_{ext}[\rho]$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn s'écrit :

$$F_{HK}=T+U_H+E_{xc}$$

Et par l'application du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, la densité électronique à

l'état fondamental est déterminée en utilisant un nouveau hamiltonien, dit hamiltonien de Kohn-Sham [19] :

$$H_{KS}=T+U_H+E_{xc}+U_{ext}$$

Les équations de Kohn-Sham sont :

$$HKS\Psi_i = \epsilon_i \cdot \Psi_i$$

Avec: Ψ_i est la fonction d'onde du 2^{ème} électron.

III.4. Fonctionnelle d'échange-corrélation

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

La complexité formelle de l'énergie d'échange-corrélation rend la résolution des équations de *KS* difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité. Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles à savoir qu'il s'agit de deux types d'approximations :

*Approximation de la densité locale (LDA)

*Approximation du gradient généralisé (GGA)

a. Approximation de la densité locale (LDA)

Kohn Sham ont souligné dans leurs travaux [2] le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA). Cette approximation n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$, est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ , elle est approximée par l'expression du champ moyen :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] \cdot d^3r = \int \rho(r) \cdot \{ \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_{corr}[\rho(r)] \} \cdot d^3r$$

Et on peut écrire l'expression suivante:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_{corr}(\rho)$$

Avec ϵ_x , ϵ_{corr} sont les densités d'énergie d'échange et de corrélation par électron pour un gaz d'électrons homogène. Le terme ϵ_x peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme ϵ_{corr} est calculé avec précision, à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, Variational Quantum Monte-Carlo) [20].

L'approximation 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*) qui peut être définie suivant un formalisme développé par Von Barth et Hedin [21, 22]. Elle permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques. Cette manière de procéder est équivalente à la méthode Unrestricted Hartree-Fock (UHF).

b. L'approximation du gradient généralisé GGA

Dans le but de remédier aux erreurs de la LDA, sur cette dernière une amélioration a été apportée, une méthode consiste à introduire le gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation. Alors que la méthode LDA est locale de par la considération d'une densité équivalente à celle d'un gaz homogène, on incorpore ici des éléments non locaux. En effet, le gradient de la densité permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point (qui rend ainsi compte de l'hétérogénéité de la densité).

Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [23-26]. Une première approche GEA (*Gradient Expansion Approximation*) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman *et al.* [27].

Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité $\rho(\mathbf{r})$ et de sa variation locale $\nabla\rho(\mathbf{r})$. [23]

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta].d^3r$$

ρ_α et ρ_β : sont les densités de spin up et down.

A noter ici, qu'il existe de très nombreuses formalismes de la GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW-91) [25], PerdewBurke-Ernzerhof (PBE-GGA) [26], EV-GGA introduit par Engel et Vosko [28], WC-GGA introduite par Wu et Cohen [29] et récemment la méta-GGA [30, 31].

III.5. Résolution des équations de Kohn-Sham

Dans le but de trouver des solutions aux équations de Kohn et Sham, plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT ont été développées.

On différencie ces méthodes selon :

- Les représentations utilisées pour le potentiel d'interaction électron-noyau V_{Ne} , elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudo-potentiel).

-Il existe deux grandes classes de potentiels :

- Les pseudo-potentiels
- Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

-Le potentiel d'échange-corrélation :

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

La base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde, on trouve les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités (OPW) [32, 33] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère s-p » des métaux simples. Et les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [34] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [35-37] applicables à une plus grande variété de matériaux. [38]

La méthode que l'on rencontre celle utilisée dans nos calculs, c'est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées "Linearized Augmented Plane Waves" (LAPW) [12].

a. La Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW (augmented plane wave) a été exposée par Slater dans son article [34]. Il propose qu'au voisinage des noyaux atomiques, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{MT} . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée.

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

Les deux types de région sont représentés schématiquement sur la Figure (II.1). Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par une fonction d'onde s'écrit sous la forme [39] :

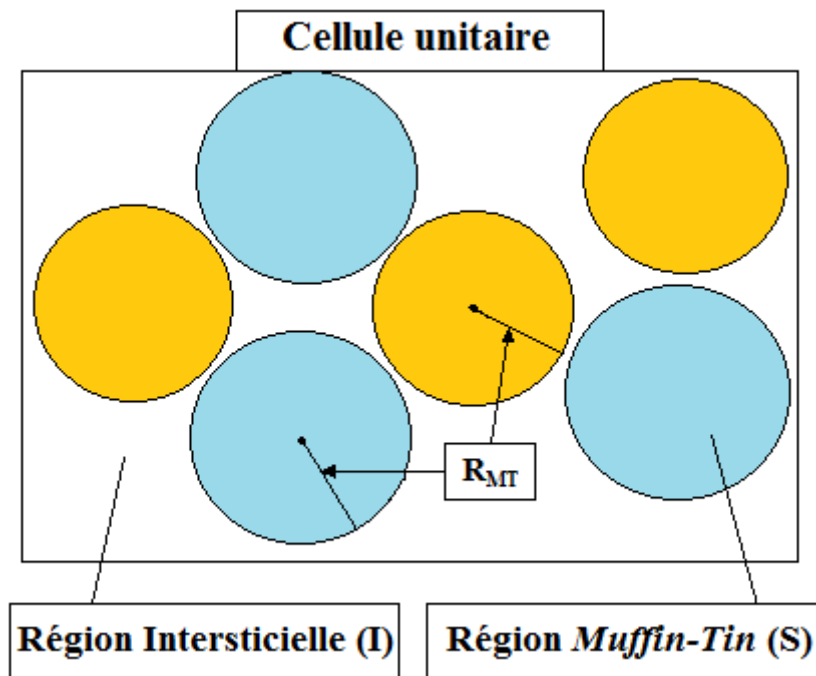


Figure II.1. Division d'une cellule unitaire en une région « muffin-Tin » et une région interstitielle I.

$$\Phi(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r \in S \end{cases}$$

Où :

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

Ω est le volume de la maille élémentaire.

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

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

G est le vecteur de l'espace réciproque.

Y_{lm} sont les harmoniques sphériques.

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

est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec [39]:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0$$

Avec V est la composante sphérique du potentiel. Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de [39]:

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2}$$

Avec u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation muffin-tin (MT). [39_boock].

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega u_l(R)}} \sum_G C_G J_l(|k+g|R) Y_{lm}^*(k+g)$$

Cette méthode est très bonne pour les matériaux à structures compactes (cfc, hc avec un c/a idéal). Elle devient de moins en moins fiable avec la diminution de la coordination et la symétrie [40] [53]. Le problème majeur avec cette méthode est la discontinuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Pour résoudre ce problème les coefficients $A_{l,m}$

doivent être développés en fonction des coefficients CG . Dans ce développement, si la partie radiale u_l s'annule pour une valeur de E , il n'y aura pas de continuité (le problème d'asymptote). Le second problème qui se pose, c'est qu'on doit chercher la fonction d'onde

pour chaque valeur E de l'énergie, ce qui rend le temps de calcul très long. Pour surmonter ces problèmes, plusieurs modifications de la méthode ont été proposées [41-44].

b. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

En 1975, Andersen [45] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre El . Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW. En effet si on a calculé le ψ_0 pour une certaine énergie E_l alors on peut faire un développement de type Taylor [39] :

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_l) \cdot \frac{\partial u_l}{\partial E} + O(E - E_l)^2$$

Les fonctions de base sont alors une combinaison linéaire des fonctions radiales u_l et de leurs dérivées par rapport à l'énergie [59] :

$$\dot{u} = \left. \frac{\partial u_l}{\partial E} \right|_{E=E_l}$$

Puis faire substituer les deux premiers termes du développement et les remplacer dans l'APW pour l'énergie E_l fixe, donne définition à LAPW. Et avec l'introduction du coefficient B_{lm} afin de déterminer la différence d'énergie $(E - E_l)$ on aura la définition finale de LAPW qu'est la sous la forme [39] :

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

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

décrire correctement les fonctions propres avec énergies propres près de l'énergie de linéarisation. Pour limiter les fonctions de base pour la partie MT on choisit un critère:

$l_{max} = R_{min} \cdot G_{max}$, généralement, on prend : $7 \leq l_{max} \leq 10$ [12].

III.6. Approches Correctifs Hubbard & mBJ

Malgré les avantages et les facilités apportées avec les deux approximations (GGA et LDA), mais il reste un majeur inconvénient, c'est bien la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui n'est pas bien traité. Pour cette raison, Une méthode alternative pour mieux estimer le gap, la fonction hybride [32] qui est une fraction de l'échange exacte remplace une fraction de la LDA/GGA. Méthode trop lourde et n'est pas satisfaisante dans tous les cas alors on propose d'étudier les approches suivantes :

*Le potentiel d'Hubbard [46].

*L'approche TB-mBJ [47].

a. La méthode DFT + U

Anisimov et *al.* [48,49] ont développé une méthode dite ; méthode DFT + Hubbard, qui peut servir à résoudre certaines problèmes, surtout pour traiter les corrélations électroniques dans les composés de métaux de transition et de terres rares, en se basant sur des hamiltoniens phénoménologiques à plusieurs corps tels que le modèle d'impureté Hubbard [50] ou Anderson [51].

Parmi ces méthodes qui minimise l'erreur d'auto-interaction est la méthode GGA + U, qui ajoute sélectivement une correction d'énergie aux états électroniques localisés tels que les orbitales d ou f pour lesquelles l'auto-interaction est particulièrement importante. La méthode GGA + U reproduit souvent correctement l'énergie relative, les états de base magnétiques et la structure électronique des systèmes dans lesquels GGA échoue [49], y compris les énergies de réaction redox, l'énergie de la bande interdite et le moment magnétique, [52-54], la méthode GGA + U souffre également de plusieurs limitations. En particulier, la transférabilité de U entre les composés est limitée.

Le concept clé de DFT + U est d'adresser les interactions de Coulomb sur site dans les orbitales d ou f localisées avec un terme de type Hubbard supplémentaire. Au niveau GGA + U, l'énergie totale du système peut être résumée par l'expression suivante : [54, 55]

$$E^{GGA+U} = E^{GGA} + \frac{\bar{U} - \bar{J}}{2} \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_m n_{m,m}^{\sigma} \right) - \left(\sum_{m,m'} n_{m',m}^{\sigma} n_{m',m}^{\sigma} \right) \right]$$

D'où :

\bar{u} et \bar{v} : sont des éléments matriciels moyennement sphériques des interactions de Coulomb, n : est la matrice d'occupation des états 3d obtenue par projection de la fonction d'onde sur des états de type atomique 3d (m ou $m' = -2, -1, 0, 1, 2$ indique les différents états d, alors que $\sigma = 1$ ou -1 indique le spin)

A notez que nous exprimons la matrice d'occupation dans une représentation explicite de spin et d'orbite. Un paramètre d'interaction efficace $U_{\text{eff}} = U - \bar{J}$, ou simplement U , peut être introduit. Les énergies totales calculées sont insensibles à \bar{J} lorsque U_{eff} est fixe [54].

b. La méthode DFT +mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange a été proposée pour la première fois par Becke et Johnson [56], puis a été énoncée par Tran et Blaha [47, 57]. Il s'agit du potentiel mBJ «modified Becke Johnson Potentiel» (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans le code Wien2k.

Afin d'améliorer les résultats surtout la valeur du gap, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante [57]:

$$E_x^{BR} E_x^{\text{mBJ}}(r) = c(r) + (3c + 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(r)}{\rho(r)}}$$

D'où :

ρ est la densité électronique, donnée par :

$$\rho = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_i|^2$$

t_{σ} est la densité de l'énergie cinétique, donnée par :

$$t_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \Psi_i^* \cdot \nabla \Psi_{i,\sigma}$$

$E_x^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [21] qui a été proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par le trou d'échange :

$$E_x^{BR}(r) = -\frac{1}{b(r)} (1 - e^{-x(r)} - \frac{1}{2} x(r) e^{-x(r)})$$

x est déterminé à partir d'une équation impliquant ρ , $\square \rho$ $\nabla^2 \rho$ et t , puis b est calculé avec :

$$b(r) = \left[\frac{x^3(r) \cdot e^{-x(r)}}{8\pi \rho(r)} \right].$$

c : a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(r)}{\rho(r)}$: [57]

$$c = A + B \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{\nabla \rho(r')}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2}$$

V_{cell} est le volume de la maille élémentaire, et A et B sont des paramètres ajustables ($A = 0.012$ (sans dimension) et $B = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) selon un ajustement aux bandes interdites expérimentales [57]. Une valeur de c supérieure à 1 entraîne un potentiel moins négatif (moins attractif), en particulier dans les régions à faible densité. Il a été démontré que, pour

les calculs de bande interdite, le potentiel TB-mBJ est aussi précis que les méthodes hybrides et GW qui sont beaucoup plus coûteuses [57].

IV. Protocole numérique

Une partie importante de notre travail consiste à optimiser les structures. Optimiser revient à déterminer une structure à l'équilibre et de déterminer son énergie fondamentale. Sur chaque atome de la cellule primitive s'exercent des forces. Quand ces forces sont négligeables, les atomes ont atteint leur position d'équilibre. En se basant sur la structure optimisée, le calcul itératifs (self consistent) sera appliqué pour extraire l'énergie total, le gap, le moment total ...

Différentes codes sont utilisés pour décrire les solides avec des vitesses, temps et des précisions de calculs différentes. Les résultats rapportés dans cette thèse ont été obtenus essentiellement grâce au code Wien2k [58,59], et en second ordre au code ABINIT [60-62] (spécialement pour le calcul des constantes élastiques), ces résultats sont basés sur les considérations théoriques et pratiques présentées au cours de ce chapitre.

- Le code Wien2k

Le package Wien2k est un code de simulation, a été développé et publié par Blaha P *et al* [58,59], il est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) et la méthode FP-LAPW.

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

- NN fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
- SGROUP Le SGROUP détermine le groupe spatial (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 $i - 1$.

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

Références

- [1]. P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev B*, 136 (1964) 864.
- [2]. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev*, 140 (1965) A1133.
- [3]. E. Schrodinger. (erste Mitteilung). *Ann. Physik*, 79 (1926) 361.
- [4]. E. Schrodinger. (vierte Mitteilung). *Ann. Physik*, 81 (1926) 109.
- [5]. E. Schrodinger. *The Physical Review*, 28 (1926) 1049.
- [6]. S. Meskaldji, *Thèse de doctorat, Université de Constantine*, 2008.
- [7]. M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann Phys*, 87 (1927) 457.
- [8]. P. Lascaux and R. Theodor. *Analyse numérique matricielle appliquée à l'art de l'ingénieur*. Masson, Tome 2, 2eme ed. Paris, (1987).
- [9]. D.R. HARTREE, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge*

- Philosophical Society*. Cambridge University Press, (1928) p. 89-110.
- [10]. V. Fock. *Z. Phys*, 61 (1930) 795.
- [11]. J. C. Slater. *Phys Rev*, 34 (1929) 1293.
- [12]. B. Lagoun, Thèse de doctorat, Université de Laghouat, (2016).
- [13]. L. H. Thomas. *Proc. Combridge Phil. Soc*, 23 (1927) 542.
- [14]. E. Fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 (1927) 602.
- [15]. P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc*, 26 (1930) 376.
- [16]. M. Levy. *Proc. Natl. Acad. Sci*, 76 (1979) 6062.
- [17]. M. Levy and J. P. Perdew, in *Density Functional Methods in Physics*, edited by R. M. Dreizler and I. daProvidencia, Plenum, New York, (1985) p. 11.
- [18]. E. Kaxiras. *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, New York, (2003) p 60.
- [19]. R. M. Martin. *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, New York (2004) p. 135.
- [20]. D.M. Ceperley, B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett*, 45 (1980) 566.
- [21]. L. Hedin, et B. I. Lundqvist, *J. Phys. C: Solid St. Phys*, 4 (1971) 2064.
- [22]. U. Von Barth et L. Hedin, *J Phys, C 5* (1972) 1629.
- [23]. J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev, B 23* (1981) 5048.
- [24]. J. P. Perdew. *Phys. Rev. Lett*, 55 (1985) 1665-1668.
- [25]. J. P. Perdew, Y. WANG. *Phys. Rev, B 45* (1992) 13244-13249.
- [26]. J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*, 77 (1996) 18.
- [27]. F. Herman, J. p. Van Dyke, I. P. Ortenberger. *Phys. Rev Lett*, 22 (1969) 807.
- [28]. E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev, B 47* (1993) 13164.
- [29]. Z.Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev, B 73* (2006) 235116.
- [30]. J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett*, 82 (1999) 2544.
- [31]. J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett*, 91 (2003) 146401.
- [32]. J. C. Slater, « *Quantum iheory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [33]. C. Herring, *Phys. Rev. 57* (1940) 1169
- [34]. J.C. Slater, *Phys. Rev. 51* (1937) 846
- [35]. J. Kornnga, *Physica 13* (1947) 392
- [36]. W. Kohn, N. Rostoker, *Phys. Rev*, 94 (1954) 1111
- [37]. F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev*, 124, (1961).1786
- [38]. F. H. Hassan, Thèse de doctorat, Université de Metz (2000).

- [39]. D.J. Singh Introduction to the LAPW Method. In: Plane waves, Pseudo potentials and the LAPW Method. Springer, Boston, MA. (1994),
- [40]. N. Elyashar. D.D. Koelling. *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5362.
- [41]. H. Bross. *Kondens. Mater*, 3, (1964) 119.
- [42]. H. Bross, G. Bohn, G. Meister, W. Schube. H. Stohr. *Phys. Rev. B* 2, (1970) 3098.
- [43]. D.D. Koelling, *Phys. Rev, B* 2 (1970) 290.
- [44]. P. M. Marcus. *Int. J. Quantum Chem*, 1 (1967) 567.
- [45]. O.K. Andersen, *Phys. Rev B.* 12, (1975) 3060.
- [46]. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [47]. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett*, 102 (2009) 226401.
- [48]. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter*, 9 (1997) 767.
- [49]. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev, B* 44 (1991) 943.
- [50]. J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser, A* 276 (1963) 238.
- [51]. P. W. Anderson, *Phys. Rev*, 124 (1961) 41.
- [52]. L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, *Phys. Rev, B* 73 (2006) 195107.
- [53]. F. Zhou, M. Cococcioni, C.A.Marianetti, D.Morgan, and G. Ceder, *Phys. Rev, B* 70 (2004) 235121.
- [54]. L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, *Phys. Rev, B* 73 (2006) 195107.
- [55]. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev, B* 57 (1998) 1505.
- [56]. A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys*, 124 (2006) 221101.
- [57]. D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, *Physical Review B* 85 (2012) 155109.
- [58]. P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, *Comp. Phys. Comm.* 59 (1990) 399.
- [59]. P. Blaha, K. Schwartz, G. Madsen, *Comp. Phys. Comm.* 147 (2006) 71.
- [60]. X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D. C. Allan, *Comput. Mat. Science* 25 (2002) 478.
- [61]. X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, V. Olevano, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D. Hamann, D. C. Allan, *Zeit. Kristallogr*, 220, (2005) 558.
- [62]. X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, *et al*, *Comp. Phys. Comm*, 180 (2009) 2582.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left side and a horizontal strip at the top, both ending in rounded, scroll-like shapes.

Chapitre III

***Etude des propriétés électronique
et magnétique de la pérovskite $TmMnO_3$***

I. Introduction

L'objectif de ce travail théorique est l'étude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques de la pérovskite orthorhombique $TmMnO_3$, qui appartient à la famille des manganites de terre rare $RMnO_3$. Selon le système cristallin dont lequel ils cristallisent, ces composés existent en deux variétés suivant la terre rare utilisée (Figure 1) :

- Les composés dont le rayon ionique de la terre rare est le plus petit cristallisent dans une structure hexagonale (groupe d'espace $P63cm$). Il s'agit des composés Ho, Dy, Er, Tm, Yb, Lu et $YMnO_3$.
- Les composés dont le rayon ionique de la terre rare est le plus élevé cristallisent dans une structure de type pérovskite orthorhombique (groupe d'espace $Pbnm$). Il s'agit des composés La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Y, Ho et $DyMnO_3$.
- Les composés Ho, Y et $DyMnO_3$ cristallisent dans une structure soit orthorhombique soit hexagonale suivant les conditions de synthèse utilisées [1].

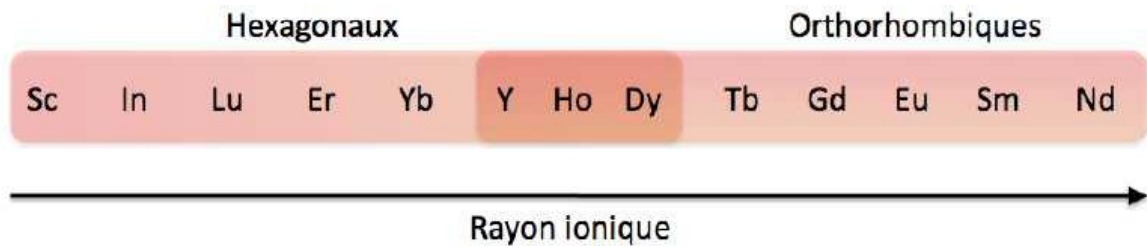


Figure III.1 : Evolution de la structure stabilisée par les composés $RMnO_3$ en fonction du rayon de la terre rare.

Les oxydes de manganèse de formule générale $RMnO_3$ ($R =$ élément des terres rares) ont été intensément étudiés ces dernières années en raison des propriétés excitantes qu'ils possèdent, telles que la magnétorésistance colossale (CMR) [2-3], et les effets multiferroïques, sur d'autre part, sont particulièrement attractifs car en plus de leurs propriétés ferromagnétiques et ferroélectriques, ils possèdent souvent des fonctionnalités supplémentaires dues aux couplages entre les polarisations magnétique et électrique. Pour les terres rares plus grandes, $R = La-Dy$, une structure de pérovskite à distorsion orthorhombique ($Pnma$) est adoptée, c'est-à-dire $o-RMnO_3$.

La ferroélectricité dans orthorhombique (o) TmMnO₃ est induite par ordre magnétique colinéaire, et que la limite inférieure de sa polarisation électrique est plus grande que dans l'orthorhombique précédemment étudié l'homme lourd de terres rares présente le cas de o-TmMnO₃ pour lequel nous avons observé une polarisation ferroélectrique qui provient de ganites d'ordre magnétique Mn³⁺ colinéaires.

Le TmMnO₃ a été préparé sous forme de poudre poly cristalline par une technique de mélange liquide. Des quantités stœchiométriques de Tm₂O₃ et de MnCO₃ de qualité analytique ont été dissoutes dans de l'acide citrique par l'ajout de plusieurs gouttelettes de HNO₃ concentré pour favoriser la solution de Tm₂O₃; la solution citrate + nitrate s'est lentement évaporée, conduisant à une résine organique qui a d'abord été séchée à 120°C, puis décomposer par chauffage à des températures de jusqu'à 800 °C dans l'air. La poudre précurseur a été finalement chauffée à 1100 °C dans l'air pendant 12h, donnant ainsi un bien cristallisé poudre monophasée [4-5] .

Des échantillons poly cristallins de pérovskite TmMnO₃ ont été préparés sous haute pression comme décrit dansin Réf [6]. Des mesures de diffraction de poudre de neutrons ont été effectuées sur une grande quantité d'échantillon de TmMnO₃ en utilisant les diffractomètres HRPT et DMC à la Paul Scherrer Institute, et des neutrons incidents avec une longueur d'onde de 1:89 Å et 4:5 ° Å, respectivement Les structures magnétiques ont été déterminées à l'aide de la Fullprof Suite [7] .La taille des moments magnétiques a été déterminée en comparant la force de et les intensités nucléaires. Aucun effet de texture n'a été observé lors de l'analyse.

Le composé est largement utilisé en raison de ses propriétés physiques et chimiques. Dans ce chapitre la structure du TmMnO₃ est orthorhombique : les ions du Tm sont entourés par des octaèdres de MnO₆ qui sont liés entre eux par les coins selon les trois axes cristallins A haute température, Cette symétrie possède un centre d'inversion et ces systèmes sont non-polaires. La maille orthorhombique est caractérisée par 3 paramètres de réseau distincts a , $b \approx a$ et $c \approx 3a$ et 3 angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ o-TmMnO₃ pour lequel nous avons observé une polarisation ferroélectrique qui provient de l'ordre magnétique colinéaire Mn³⁺.

TmMnO₃ cristallise dans le groupe spatial Pnma et a des paramètres de maille à température ambiante $a = 5:809 \text{ \AA}$, $b = 7:318 \text{ \AA}$ et $c = 5:228 \text{ \AA}$.Une projection de la structure cristalline sur le plan alternatif. La maille élémentaire contient quatre ions Mn³⁺, situés à r1

= (0; 0; 0:5), r₂ = (0:5; 0:5; 0), r₃ = (0:5; 0; 0), et r₄ = (0; 0:5; 0:5). La grande rotation des octaèdres d'oxygène autour des ions Mn³⁺ devrait entraîner des interactions de super échange antiferromagnétiques appréciables le long de l'axe a à travers des paires d'anions d'oxygène[8], qui entrent en compétition avec les interactions ferromagnétiques dans le plan alternatif.

Selon les données précédentes la diffraction neutronique, présentent de nouveaux pics de Bragg inférieurs à T_{NMn} = 42 K et T_{NTm} = 4 K [6], et démontrer que TmMnO₃ adopte un ordre magnétique inférieur à T_{NMn} TmMnO₃ a une réponse macroscopique à l'apparition de l'ordre magnétique à longue distance et développe une polarisation électrique spontanée en dessous de 32 K, démontrant que o-TmMnO₃ a un état fondamental multiferroïque. La valeur observée de pour un échantillon de poudre P= 1500 μC/m².

II.1. Détails de calcul

La présente étude illustre la procédure de calcul employée pour les différentes propriétés de TmMnO₃. Des calculs ab-initio, basés sur la théorie de la DFT [9, 10] et la méthode des ondes planes augmentées et linéarités à potentiel total (FP-LAPW) [11], mis en œuvre dans le code Wien2k [12], ont été utilisés pour calculer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques de TmMnO₃. Nous avons également utilisé l'approximation de gradient généralisée (GGA) dans le paramétrage de Perdew – Burke – Ernzerhaf [13] pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation, ainsi avons également utilisé l'approximation dite « Potentielle modifiée de Becke-Johnson TB-mBJ » [14], 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 Tm, Mn et O sont 2.2, 1.9 et 1.7 u.a respectivement, ce qui représente 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 $R_{Kmax} = R_{MT}^{min} * K_{max}$, 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_{Kmax} et Kpt, doivent obéir aux tests de convergence ($E = f(kpt)$ et $E = f(R_{Kmax})$) 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_{Kmax} égale à 6.00 et on varie les valeurs du nombre de points kpt allant de 12 à 84, et pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe $E = f(kpt)$ présentée sur la figure III.2 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 72 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 III.3

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

Grille	Kpt	E (Ryd)
6 4 3	12	-119729,8381
8 5 4	24	-119731,3641
9 6 4	30	-119730,2932
9 6 5	45	-119733,2181
10 7 6	60	-119733,7471
12 8 6	72	-119734,2841
13 8 6	80	-119734,3224
14 8 6	84	-119734,3566

Tableau III.2 : L'étude de convergence de E vs (nkpt=72).

Rkmax	E (Ryd)
5	-119729,8381
5,25	-119731,3641
5,5	-119732,4401
5,75	-119733,2181
6	-119733,7461
6,25	-119734,1421
6,5	-119734,2841
6,75	-119734,3331
7	-119734,3731

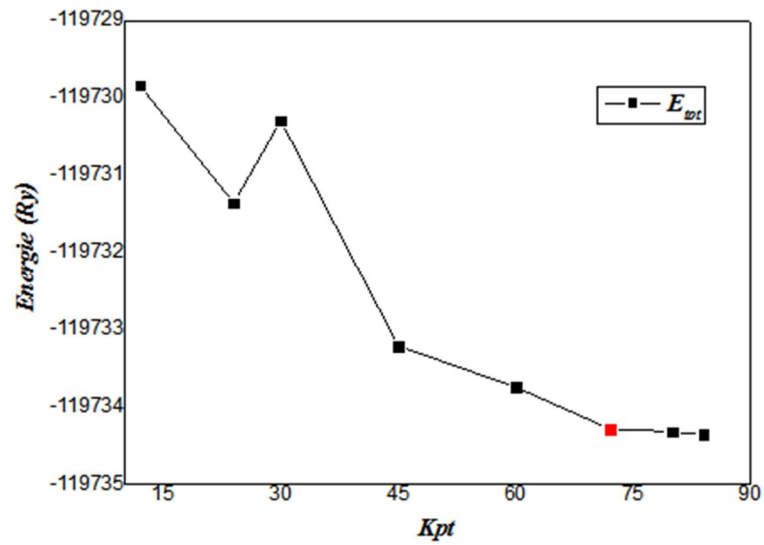


Figure III. 2 : La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k.

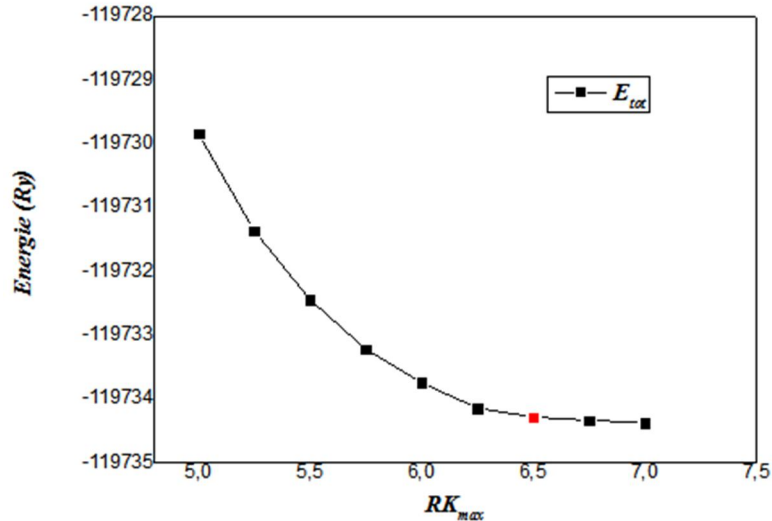


Figure III. 3 : Etude de la convergence de l'énergie en fonction de RK_{max} (RK_{max}).

D'après les résultats présentés dans les deux figures III.2 et III.3, on peut conclure sans aucune ambiguïté que les valeurs des paramètres $R_{K_{max}}$ et k_{pt} choisis sont 6.5 et 72 respectivement pour le calcul des propriétés structurales, magnétiques et électroniques, alors que pour les propriétés élastiques nous avons augmenté le nombre de Kpoint jusqu'au 84 points pour avoir un bon résultat.

III. Propriétés structurales de $TmMnO_3$

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 offre à accéder aux autres propriétés électroniques, magnétiques.

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 orthorhombique, consiste à mesurer l'évaluation de l'énergie totale du système en fonction de volume, puis évaluation de l'énergie totale du système en fonction du rapport c/a (à volume constant), puis évaluation de l'énergie totale du système en fonction du rapport b/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 du matériau $TmMnO_3$.

La variation de l'énergie en fonction du volume nous donne naissance l'équation d'état de Murnaghan [15], donnée par l'expression suivante :

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

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 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 et du rapport b/a sont représentés sur les figures III.4 et III.5 et figures III.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 III.3 et III.4.

Tableau III.3 : Paramètres de maille expérimentaux et calculés (Å), le volume V, dans la phases (FM).

TmMnO₃	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V (Å³)
Expérimentale [9]	5,231	5,815	7,321	222,74
Calculé (FM)	5,317	5,647	7,500	225,24884

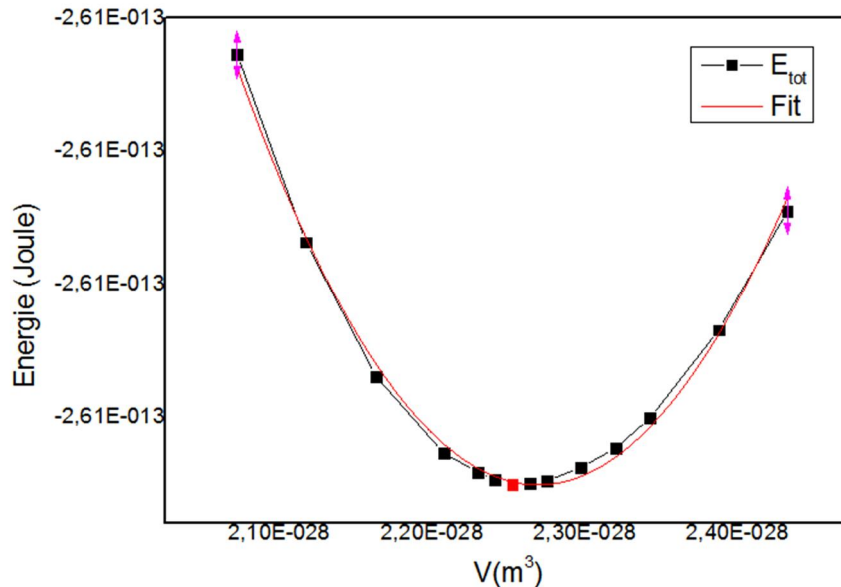


Figure III. 4 : La variation de l'énergie en fonction du volume dans la configuration ferromagnétique (FM).

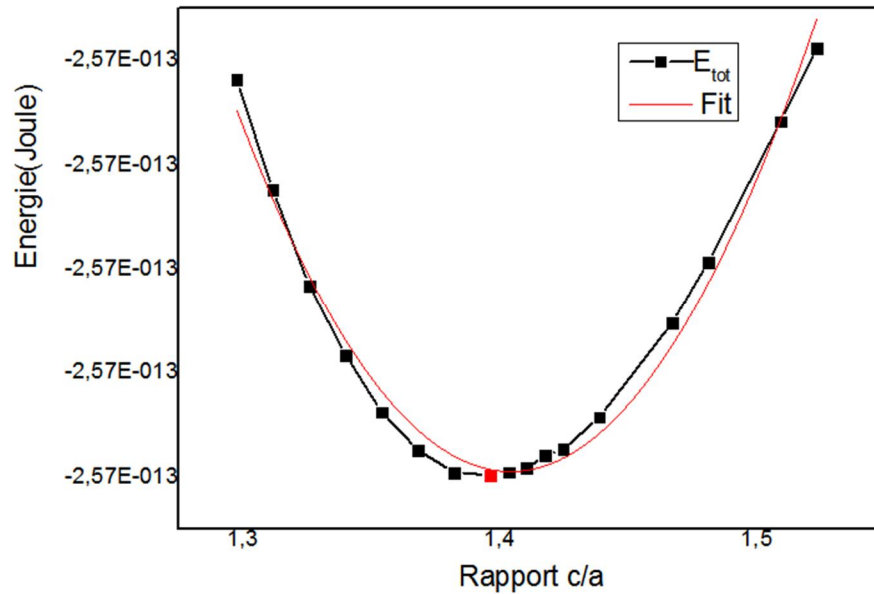


Figure III. 5: La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a dans la configuration ferromagnétique (FM) .

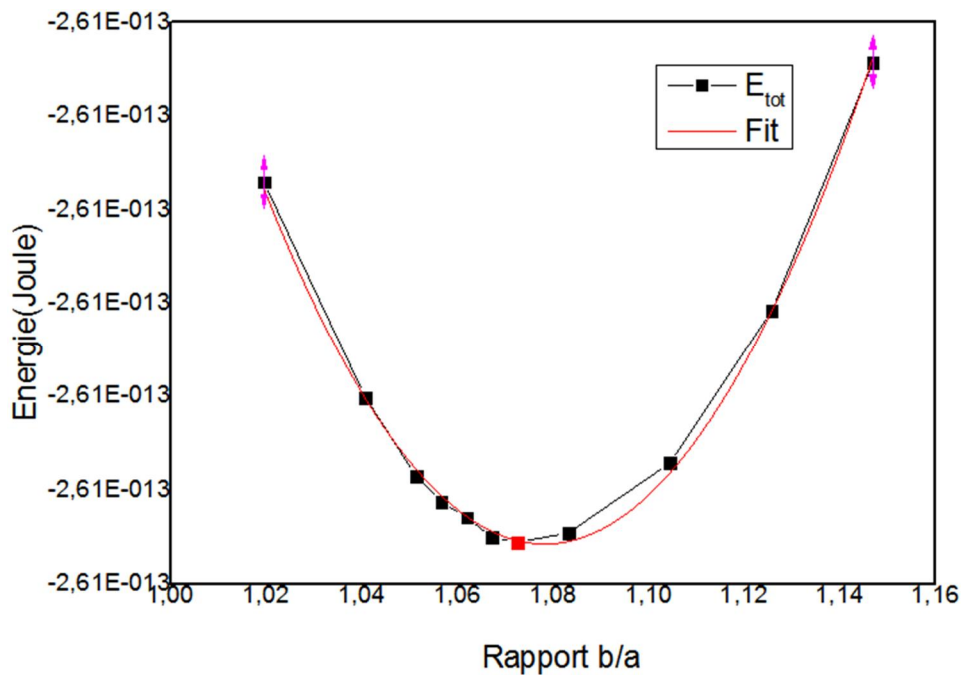


Figure III. 6: La variation de l'énergie en fonction du rapport b/a dans la configuration ferromagnétique (FM) .

Les figures (III.5, III.6) illustrée précédemment présenté l'optimisation des rapports b/a, c/a où les valeurs minimal de b/a, c/a sont 1.07, 1.4 respectivement obtenu à partir de la dérivé des équations $E= f(b/a) = 0$ et $E= f(c/a) = 0$ pour but de définir les paramètres de la maille finaux qui correspondent la structure la plus stable énergétiquement.

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

Atomes	Expérimental [16]			Calculé (FM)		
	x	y	z	x	Y	z
Tm(1)	0.982	0.085	$\frac{1}{4}$	0.973	0.092	$\frac{1}{4}$
Mn(1)	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0
O(1)	0,111	0.468	$\frac{1}{4}$	0,116	0.455	$\frac{1}{4}$
O(2)	0,704	0,326	0.056	0,703	0,318	0.052

On remarque que la convergence dans des paramètres de maille donne les valeurs : $a=5,317$, $b=5,647$ et $c=7,500$ Å en très bon accord avec les paramètres expérimentaux $a=5.231$, $b=5.817$, et $c=7.321$ Å [9].

En ce qui concerne les positions atomiques, nous remarquons une correspondance entre les données expérimentales et calculées pour les atomes de holmium et de manganèse, et nous remarquons également un léger écart pour les deux atomes O et Tm, tous ces résultats confirme la performance de la méthode et le code de calcul utilisés (Tableau II.4).

IV. Propriétés électroniques de $TmMnO_3$

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.

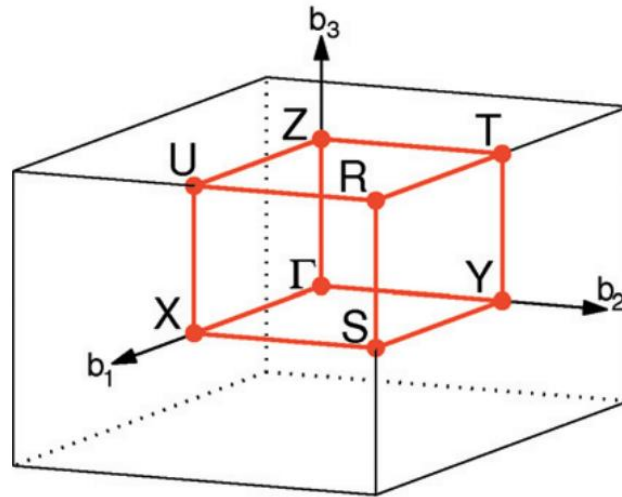


Figure III.7. Brillouin zone of ORC lattice. Path: Γ -X-S-Y- Γ -Z-U-R-T-Z[17]

La Figure III.7 montre la zone de Brillouin liée à la structure orthorhombique, avec les points-k de haute symétrie (Γ -X-S-Y- Γ -Z-U-R-T-Z) utilisées dans le calcul de la structure de bande exécuté dans la présente étude. Les calculs des structures de bande du composé $TmMnO_3$ ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin associée à la structure orthorhombique, calculées à 0 GPa avec les paramètres de maille optimisés en utilisant l'approximation GGA-mBJ, pour les spins up et down dans la configuration ferromagnétique (FM) figure (III.8).

Après avoir inclus les effets de forte corrélation électron-électron en utilisant le potentiel TB-mBJ, on remarque l'apparition d'un très faible intervalle énergétique autour du niveau de Fermi. Pour la configuration ferromagnétique et dans la structure de bande de spin up, le haut de la bande de valence (BV) est situé au point R et le bas de la bande de conduction (BC) est situé au point Z, ce qui indique que le $TmMnO_3$ a une bande interdite indirecte de $E_g = 1.76\text{eV}$. Pour le spin down, on remarque une bande interdite aussi indirecte est d'environ 4.22eV et elle se situe entre point S(BV) et SY(BC).

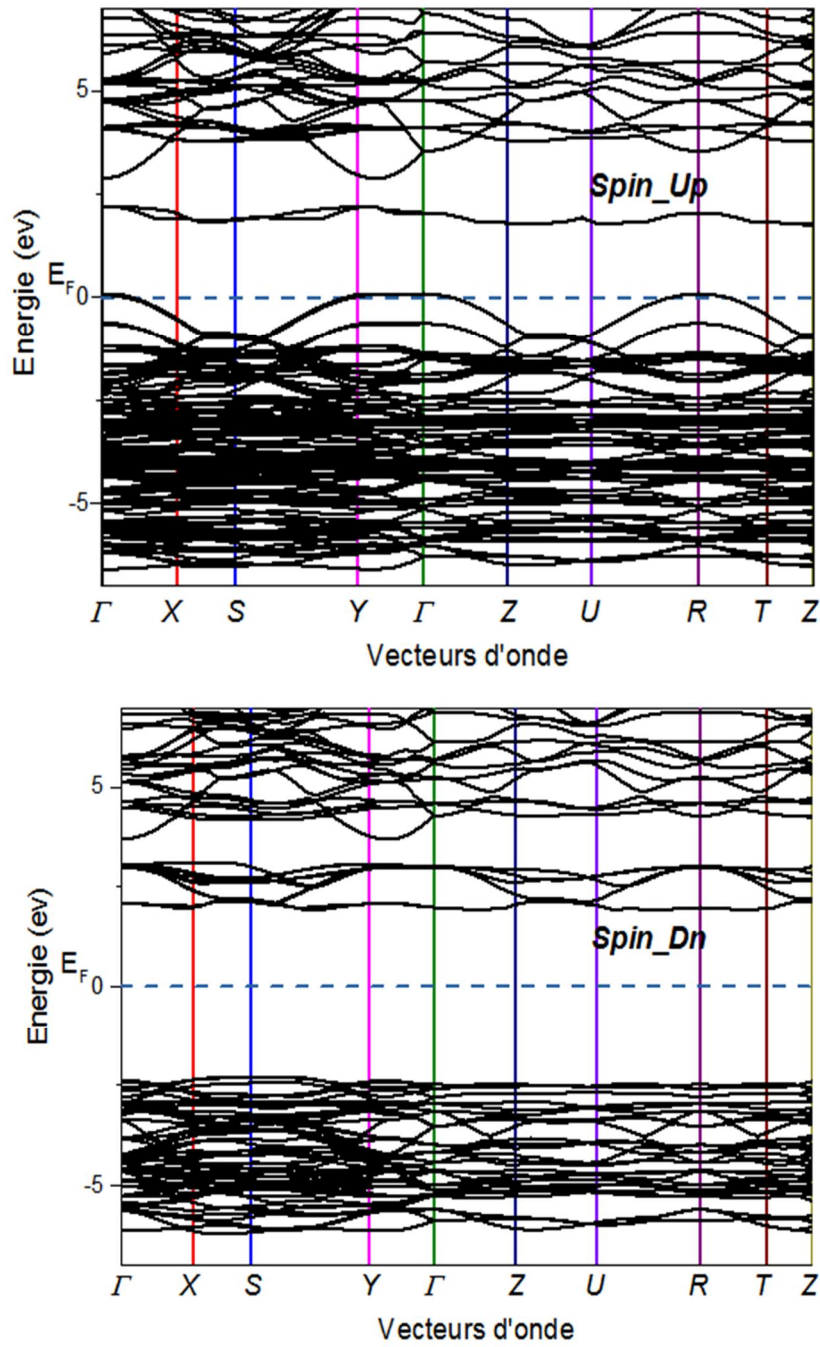


Figure III.8 : Structures de bande calculées de $TmMnO_3$ _FM en utilisant TB-mBJ.

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

La configuration	Spin	E_{gap} (eV) GGA-mBJ
Ferromagnétique	Up	1.76
	Dn	4.22

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 en spin (les spins up et down), les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de la configuration ferromagnétique sont calculées à leurs états d'équilibre par l'approximation GGA-mBJ. Les résultats projetés entre -5 et 10 eV sont illustrés sur les figures III.9. Le niveau de Fermi (EF) est pris à une énergie de 0 eV.

Premièrement, d'après la figure III.9, on peut constater sans aucune ambiguïté que le caractère magnétique est bien visible dans les densités d'état de notre matériau dans la configuration ferromagnétique. En effet, les états de spins up et de spin down ne sont pas symétriques pour les atomes Tm, Mn. Il en résulte un moment magnétique partiel non nul, et l'état de spin up et de spin down pour l'atome d'oxygène sont pseudo-symétriques donc le moment magnétique partiel de O est presque nul, alors pour l'oxyde $TmMnO_3$ (voir propriétés magnétiques) le moment est non nul. En plus, cette figure illustre les densités d'état totales et partielles calculées pour le $TmMnO_3$ avec la configuration FM. La bande de valence (VB) située entre -6.5 et -1 eV. Une hybridation entre des orbitales cationiques et anioniques autour du niveau de Fermi conduit à une liaison mixte ionique-covalente dans le matériau $TmMnO_3$. Ce résultat peut être confirmé par la mesure du contour de charge ou de la densité électronique.

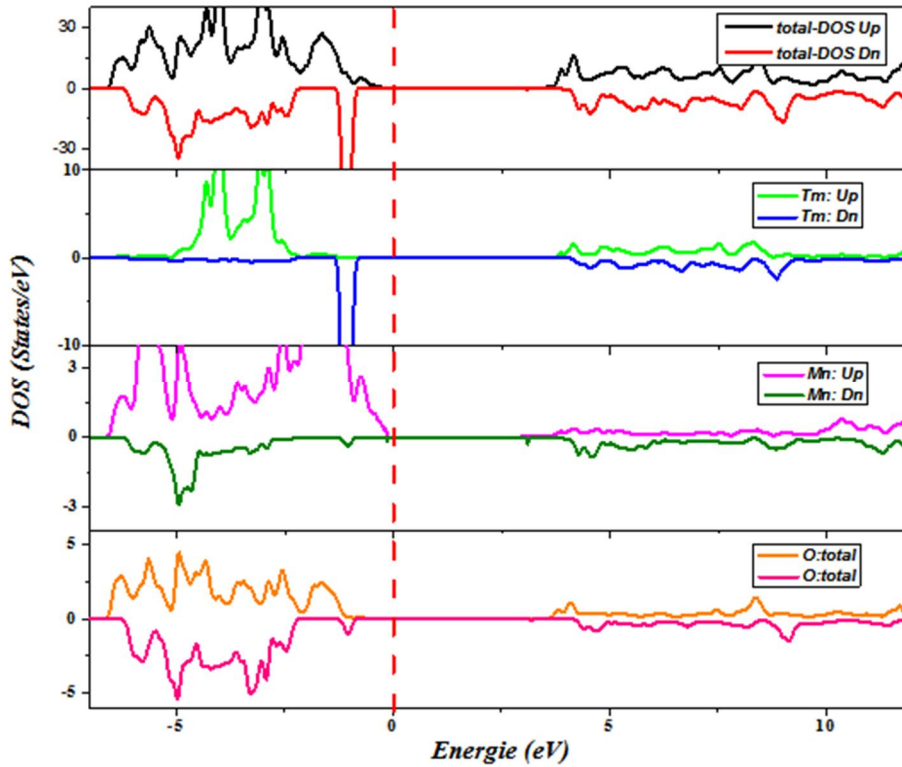


Figure III.9 : Densité d'états Totale et Partielle des états de $TmMnO_3$ calculées par GGA, (a) configuration FM.

c. la densité électronique :

Pour donner une bonne description de la nature des liaisons chimiques dans $TmMnO_3$, 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 III.10 présente la distribution (contour) de charge le long un plan aléatoire contenant le maximum des atomes Tm, Mn et O dans la configurations ferromagnétique (FM).

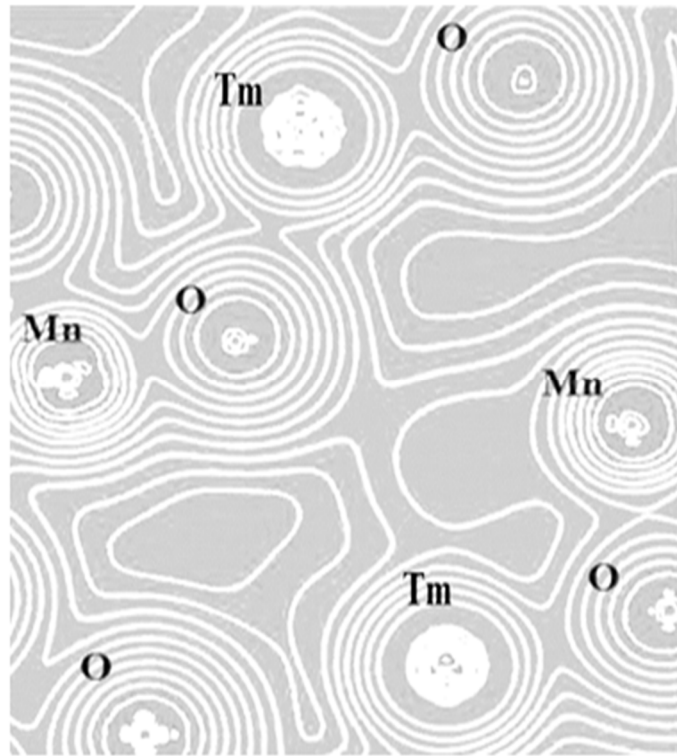


Figure III.10. La densité de charge calculée pour le TmMnO₃.

Figure III.10 présente la répartition des charges (cartes ou contours de charge) dans un plan aléatoire avec le programme XCrysden pour la configuration FM, il y a une forte répartition de charge autour les atomes de Mn, Tm et l'atome O ce qui montre le caractère covalent des différentes liaisons Tm-O et Mn-O avec bien sur un caractère ionique.

V. Propriétés magnétiques de TmMnO₃

La structure optimisée de la configuration ferromagnétique a été analysée pour déterminer les propriétés magnétiques de TmMnO₃, le moment magnétique total et partiel de TmMnO₃ ont été obtenus en utilisant la GGA. Le moment magnétique dans les matériaux résulte de la somme des moments partiels des différents éléments plus le moment de la zone interstitiel. Le moment magnétique total obtenu dans les deux approximations utilisées a une valeur élevée et entière de 30 μ B par maille et 7 μ B par formule.

Le magnétisme dans ce composé est dû en premier lieu à l'élément Tm car c'est le principal contributeur au moment total. La valeur du moment partiel de Tm est 3.31 μ B pour GGA. Ainsi l'élément Mn présente une forte contribution au moment magnétique total avec 3.25 μ B pour GGA. Il est donc clair que la nature ferromagnétique et la grande valeur du

moment magnétique total de $TmMnO_3$ sont principalement dues à Tm et Mn. Les valeurs des moments magnétiques interstitiels, partiels et totaux sont présentées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Le moment magnétique total et partiel (μB) de $TmMnO_3$ par maille élémentaire.

	Zone Interstitielle	M_{Tm}	M_{Mn}	M_O	Moment Total
Calculé	2.69	3,31	3,25	0,103	6,869/Formule
					30,161/Maille
Expérimental [18]	///	-	3,75	-	///

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 III.11, 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.

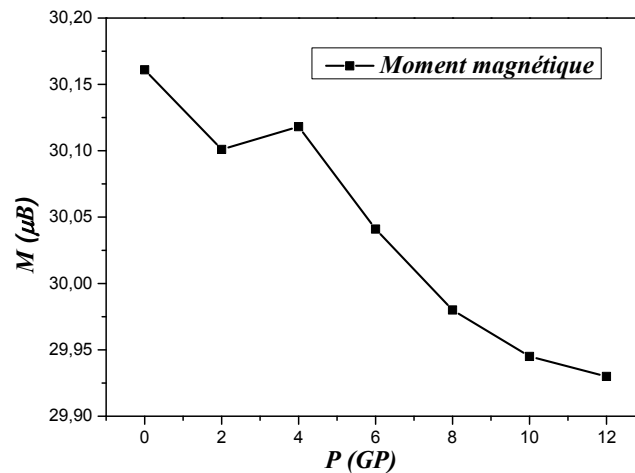


Figure III.11 : La variation du moment en fonction de la pression.

Références:

- [1] J.A. Alonso and M.J. Martínez-Lope, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 917.
- [2] H.Y. Hwang, S.W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 914.
- [3] F. Yen, C. dela Cruz, B. Lorenz, E. Galstyan, Y.Y. Sun, M. Gospodinov, C.W. Chu, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 2163.
- [4] Muñoz A, Alonso J A, Martínez Lope M J, Casáis M T, Martínez J L and Fernández Díaz M T *Phys. Rev. B.* 2000.
- [5] Iliev M N, Lee H G, Popov V N, Abrasov M V, Hamed A, Meng R L and Chu C W *Phys. Rev. B.* 1997
- [6] Tachibana, M. Shimoyama, T., Kawaji, H. Atake. T. & Takayama-Muromachi, E. JahnTeller distortion and magnetic transitions in perovskite $RMnO_3$ (R=Ho, Er, Tm, Yb, and Lu). *Phys. Rev. B.* 75(2007) 144425.
- [7] J. Rodriguez-Carvajal, The FullProf Suite, <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [8] Kimura, T. Ishihara, S. Shintani, H. Arima, T. Takahashi, K. T. Ishizaka, K. & Tokura, Y. Distorted perovskite with $e_1 g$ configuration as a frustrated spin system. *Phys. Rev.* 68(2003)060403.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136(1964)B864-870.
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965)1133.
- [11] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B : Condens. Matter* 12 (1975)3060.
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. 71 (2006) 147.
- [13] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1996)13244.
- [14] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.* 8822 (1986)33-34.
- [15] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 30(1944)244.
- [16] K. Uusi-Esko et al. *Materials Chemistry and Physics* .112 (2008) 1029–1034
- [17] S.C. Miller, W.F. Love, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Co-Representations of Magnetic Groups*, Pruet Press, Boulder. 1967.
- [18] Sergienko, I. A., Sen, C. & Dagotto, E. *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 227204.



Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons étudié un composé multiferroïque le TmMnO_3 , en commençant notre travail d'abord par l'étude des propriétés structurales, puis l'étude des propriétés magnétiques et électroniques de l'oxyde TmMnO_3 dans la structure orthorhombique.

Dans la première partie, nous avons d'abord en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FPLAPW) implémentée par le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre d'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans la deuxième partie, nous avons calculé les propriétés structurales du TmMnO_3 dans la structure orthorhombique (Pnm) : les paramètres de maille (a, b et c) et le module de compressibilité. Puis nous avons étudié les propriétés magnétiques de ce matériau. L'étude a montré que ce composé a un caractère ferromagnétique. Nous avons terminé cette partie par l'étude des propriétés électroniques du TmMnO_3 . Nos calculs de structures de bandes électroniques pour notre composé, révèlent la présence d'un large gap énergétique, à remarquer que les valeurs des gaps énergétiques déterminées à partir des approximations GGA sont assez faible, ceci est une limitation bien connue de la (DFT). Cependant l'utilisation de l'approximation mBJ a amélioré les valeurs des gaps de façon considérable, ce qui nous rapproche des résultats expérimentaux.

Résumé

Les matériaux multiferroïques jouent ces dernières années un rôle très important dans le domaine de stockage de l'information. Dans ce mémoire on a utilisé une étude par simulation *ab initio* et en se basant sur la DFT, pour examiner les propriétés structurales et électroniques de pérovskite orthorhombique $TmMnO_3$ ont été étudiées à l'aide des calculs *ab-initio* basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), ces calculs étant basés sur la méthode FP-LAPW sur le code Wien2k. En traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA), et GGA+mBJ.

Les résultats de nos calculs DFT (FP-LAPW), y compris le paramètre de maille et les positions atomiques, avec les données expérimentales sont en très bon accord. Le calcul de la structure de bande et du DOS ont montré le caractère semi-métallique de notre composé et l'existence du caractère covalent-ionique.

Mots clés : DFT, FP-LAPW, GGA -mBJ, Wien2k, pérovskite ABO_3 , propriété électronique structurale.

Abstract

In recent years, multiferroic materials have played a very important role in the field of information storage. In this memory we used a simulation study and *ab initio* based on the DFT, to examine the structural and electronic properties of perovskite orthorhombique $TmMnO_3$ were étudie using *ab-initio* calculations based on functional density theory (DFT) and the FP-LAPW method implemented in the Wien2k code. The exchange and correlat energy was treated by generalized gradient approximation (GGA) and GGA + mBJ.

Our result of the DFT (FP-LAPW) calculations of the lattice parameter and atomic positions agrees successfully with the available experimental data. The calculation of the band structure and the DOS showed the semiconductor behavior of our compound and the existence of the covalent-ionic.

Key words: DFT, FP-LAPW, GGA–mBJ, Wien2k, perovskite ABO_3 , property electronic property structural.

ملخص:

تلعب المواد من نوع multiferroïques في السنوات الاخيرة دورا هاما للغاية في مجال تخزين المعلومات . في هذه المذكرة تم استخدام المحاكاة من أساسه و استنادا الى DFT لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية للمكعب pérovskite $TmMnO_3$ باستخدام حسابات *ab-initio* بناء على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) , وتستند هذه الحسابات الى طريقة FP-LAPW على الكود Wien2k .

طاقة التبادل والارتباط تمت معالجتهما باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA + mBJ. نتائج حسابات (FP-LAPW) DFT الخاصة بنا , بما في ذلك قيم الشبكة والمواقع الذرية, تتوافق جيدا مع البيانات التجريبية . كذلك أظهر حساب بنية النطاق و DOS أن طبيعة الروابط الكيميائية في المركب عبارة روابط تكافؤية -أيونية .

الكلمات المفتاحية : نظرية الكثافة الوظيفية FP-LAPW, DFT, GGA –mBJ , 'بيروفيسكيت ABO_3 ' , الخصائص الإلكترونية Wien2k , الخصائص البنيوية.