



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté de sciences exactes et SNV
Département de Sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la matière
Filière : Chimie
Chimie des matériaux

Réf :

Présenté et soutenu par :
ZEKRI Ammar
BOUGHERARA Lamia

Le: 27/06/2022

Etude par DFT des propriétés structurale, électronique et magnétique de la pérovskite $YFeO_3$

Jury:

M.Faiçal DJANI	MCA	Université de Biskra	Président
M. Rachid MAKHLOUFI	MCA	Université de Biskra	Examineur
M. Abdelhakim CHADLI	MCA	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2021/2022

Dédicaces

Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce travail

À mes très chers parents,

*Quoi que je dise, quoi que je fasse, et quoi que j'écrive, je ne saurais
Exprimer ma gratitude, mon amour et l'affection que j'ai pour vous.
Sans votre aide je n'aurais jamais pu atteindre le niveau que j'ai
atteint aujourd'hui.*

Ma grande joie est de vous voir heureux et fière dans ce jour.

À Mes chères sœurs Sabrina et Amani

Et

Mes chers frères Anouar, Ayoub et Imad

*Que dieu vous bénisse et vous prête une vie pleine de santé, de succès et de
bonheur.*

Que la vie ne puisse jamais nous séparer.

À tous les amis.

ZEKRI Ammar

Dédicaces

Je dédie mon travail à :

*A mes très chers parents qui m'ont toujours encouragé. Je souhaite que dieu
leurs présente une longue vie.*

A tous mes sœurs et frères et ses enfants.

A tous mes enseignants de primaire à l'université

a tous ceux qui m'aimaient de près ou de loin.

Bougherara Lamia

Remerciement

*Nous tenons à remercier **ALLAH** qui nous a donné la force de faire ce modeste travail. Nous souhaiterions dans un premier temps exprimer nos remerciements les plus profonds envers notre directeur de mémoire, le **Docteur Abdelhakim CHADLI**, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de notre sujet de mémoire que pour son soutien moral. Nous avons apprécié la rigueur de son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger ce manuscrit de mémoire. Nous le remercions pour ces qualités humaines ainsi que ses compétences scientifiques qui nous ont été très précieuses. Merci pour votre disponibilité permanente et votre soutien durant cette année. Nous souhaitons exprimer nos meilleurs vœux pour lui et toute sa famille.*

*Ainsi, Nous remercions les membres du jury **Dr. DjaniFayssal** et **Dr. Rachid Makhloufi** qui ont accepté d'évaluer notre travail, nous leurs présentons toute nos gratitude et nos profonds respects.*

Nous tenons à remercier aussi l'ensemble des enseignants de département de sciences de la matière à l'université de Biskra en particulier ceux de la filière de chimie, pour leurs encadrement tout au long de nos cinq années de formation. Nous souhaitons exprimer enfin nos gratitude et nos vifs remerciements à toute la famille et les amis pour leur soutien.

Merci à tous.

Ammar / Lamia

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières

I.1	Introduction générale	2
	références	3
	Chapitre I: généralité sur les pérovskites	4
	introduction	5
I.2	Les oxydes de structure pérovskite ABO_3	5
I.2.1	structure cristallin	5
I.2.2	Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite	6
I.3	Classes des pérovskites	6
I.3.1	Structure pérovskite idéal	6
I.3.2	Structure Pérovskite rhomboédrique	8
I.3.3	Structure Pérovskite tétragonale	8
I.3.4	Structure Pérovskite orthorhombique	9
I.3.5	Pérovskite monoclinique et triclinique	9
I.3.6	Polymorphisme	9
I.4	Facteurs de stabilité de la structure pérovskite	10
I.4.a	Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)	10
I.4.b	Ionicité des liaisons	11
I.5	Les propriétés physico-chimiques des pérovskites et leurs applications	11
I.5.1	Notion de bandes d'énergie	11
I.5.1.a	Matériaux conducteurs	12
I.5.1.b	Matériaux isolants	12
I.5.1.c	Matériaux semi-conducteurs	12
I.5.2	Piézoélectricité	13
I.5.3	Pyroélectricité	13
I.5.4	Le ferromagnétisme	14
I.5.5	Comportement ferroélastique	15
I.5.6	Ferroélectricité	15
I.5.7	Le multiferroïsme	16
I.6	Techniques d'élaboration de matériaux	17
I.6.1	La méthode solide (La méthode céramique)	17
I.6.2	La méthode sol-gel	18
I.6.3	Synthèse par Co-précipitation	18
	références	19
	Chapitre II: le cadre théorique	22
I	Introduction	23
II	Fondements de la chimie quantique	24
II.1	Equation de Schrödinger	24
II.2	Approximations de bases	26

TABLE DES MATIÈRES

II.2.a	L'approximation de Born-Oppenheimer	26
II.2.b	Approximation a un électron	27
II.2.c	La combinaison linéaire des orbitales atomique	28
III	Les méthodes de calcul	28
III.1	La théorie de la fonctionnelle de la densité	28
III.1.a	Notion de la densité électronique	29
III.1.b	Théorème de Hohenberg et Kohn	30
III.1.c	Equations de Kohn-Sham	31
III.2	Fonctionnelles d'échange et corrélation	33
III.2.a	Approximation de la densité locale (LDA)	34
III.2.b	Approximation du gradient généralisé (GGA)	34
III.3	La méthode des ondes planes	35
	La méthode des ondes planes augmentées	35
	La méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW	37
III.4	Le code wien2K	37
III.4.1	Algorithme du wien2k	38
III.4.2	Calcul des propriétés	39
	références	40
	Chapitre III: résultats et discussion	44
I	Introduction	45
II	Détail de calcul	47
	Test de convergence	48
III	Résultats et discussion	50
III-1	Etude structurale de l'oxyde $YFeO_3$	50
III-2	Propriétés électroniques et magnétiques	54
III-1-a	Structure de bande	54
	Effet de pression	57
III-1-b	Densité d'états électroniques DOS	58
III-1-c	Densité électronique	60
III-1-d	Propriétés magnétiques	61
	Effet de pression	62
	Références	63
	Conclusion générale	66

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

La figure I-1 : Maille élémentaire de la structure oxyde de pérovskite ABO_3 .	5
La figure I-2: Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite.	6
La figure I.3 : Maille élémentaire de la structure simple pérovskite ABO_3 , (a) Maille élémentaire de la de la première représentation, (b) maille élémentaire de la deuxième représentation.	7
La figure I-4 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.	8
La figure I-5 :(a) pérovskite cubique, (b) pérovskite tétragonale d'orientation [001].	9
La figure I-6 : Maille de la structure pérovskite simple ABO_3 .	10
La figure I-7 : Le principe de fonctionnement d'un matériau pyroélectrique.	14
La figure I-8: Représentation de quelques configurations magnétiques FM et AFM.	15
Figure II-1 :(a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.	32
Figure II-2 : Division de la cellule unitaire en deux régions : région des sphères MT et région interstitielle.	36
Figure III- 1: Structure cristalline du composé pérovskite $YFeO_3$.	47
Figure III-2 : La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k.	49
Figure III-3 : Etude de la convergence de l'énergie en fonction de $R \cdot K_{max}$ ($R_{K_{max}}$).	50
Figure III-4 : La structure optimisée de l'oxyde ortho- $YFeO_3$.	52
Figure III-5 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume .	52
FigureIII-6 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a .	53
Figure III-7 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport b/a .	53
Figure III-8 : Zone de Brillouin pour le réseau <i>orthorhombique</i> suivant les points-k de haute symétrie : Γ -X-S-Y-A-Z-U-R-T-Z.	55
Figure III-9 : Structure de bande calculée de $YFeO_3$ en utilisant GGA-PBE.	56
Figure III-10 : Structure de bande calculée de $YFeO_3$ en utilisant GGA+Mbj.	56
Figure III-11 : La variation d'énergie de gap en fonction du volume.	58
Figure III-12 : Densité d'états Totale et Partielle des états de $YFeO_3$ calculée par GGA+mBJ.	59
Figure III.13 : La densité de charge de l'oxyde $YFeO_3$.	60
Figure III-14 : La variation du moment en fonction du volume.	62

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.	11
Tableau I-2 : Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type pérovskite.	17
Tableau III-1 : les Configurations électroniques et rayons R_{MT} des atomes Y, Fe, O.	48
Tableau III-2 : L'étude de convergence de E vs nKpt (RKmax=6).	48
Tableau III-3 : L'étude de convergence de E vs (nkpt= 144).	49
Tableau III-4 : Paramètres de maille (Å), les rapports c/a et b/a, le volume V (Å ³) et le module de compressibilité B (GPa) expérimentaux et calculés.	51
Tableau III-5: Positions atomiques expérimentales et calculées.	54
Tableau III- 6 : Zone de Brillouin pour la structure orthorhombique	55
Tableau III-7 : Energies des bandes interdites en eV.	57
Tableau III-8 : Le moment magnétique total et partiel (μ_B) de YFeO ₃ .	61

LISTE DES ABRÉVIATIONS

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.
E_{XC}:	Energie d'échange-corrélation, En anglais: Exchange-Corrélation energy.
FM:	Ferromagnétique.
AFM	Antiferromagnétique
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.
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 Potential.
TDOS/PDOS:	Densité d'états totale / partielle. En anglais: Total / Partial density of states.
BO:	Born openheimer.
GEA:	Gradient expansion approximation.
E_F :	L'énergie du niveau de Fermi.
eV	Électron-volt: unité de mesure d'énergie.
BV :	La bande de valence.
BC :	La bande de conduction.
PBE :	Perdew-Berk et Ernzerhof.
PVDF :	PolyVinylidene Fluoride.
SSHI :	Synchronized switch harvesters on inductor.
Ry	Rydberg (1Ry = 13,6 eV).



Introduction générale

Introduction

En terme de sciences des matériaux, la recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, quels que soient les domaines d'application considérés (électronique et spintronique, énergie, etc...). La conception et la fabrication des nouveaux matériaux avec des propriétés remarquables (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semi-conducteurs etc.....) constituent un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne.

Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature, donc il s'agit de décrire des matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des modélisation ou «des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience fait défaut, ou elle est très coûteuse et parfois difficile à réaliser. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et de la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers des meilleurs choix avec un coût et surtout un temps minimal.

Ces nouvelles techniques de calcul sont basées en général sur des méthodes *ab initio*, qui forment un outil puissant pour la prédiction et l'étude des propriétés des matériaux périodiques, et cela sous l'effet de différentes conditions où l'expérience devient impossible ou dangereuse, destructive ou polluante. Parmi les méthodes *ab initio* [1], on trouve la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec tous électrons (En anglais : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW)) [2], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), proposée par Hohenberg et Kohn 1964, Kohn et Sham 1965 [3-4]. Cette méthodologie reste l'une des méthodes les plus précises actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides périodiques.

Parmi les matériaux de grand intérêt technologique on trouve les oxydes mixtes ABO_3 nommés les pérovskites, qui forment actuellement une nouvelle classe des matériaux prometteuse. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant les propriétés physico-chimiques recherchées pour des applications technologiques ciblées comme la ferroélectricité, l'antiferromagnétisme, la semi-conductivité, les propriétés optiques et catalytiques [5]. La pérovskite $YFeO_3$, appartient à la famille $RFeO_3$ forme l'objet de

notre travail, qui a attiré l'attention de chercheurs en raison de leurs excellentes qualités magnétiques, magnéto-optiques, physiques et propriétés chimiques [6].

Il cristallise dans un système orthorhombique à température ambiante (groupe d'espace Pnma), et a le caractère d'un semi-conducteur [7].

L'objectif de ce mémoire est l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques, magnétique et l'effet de pression sur les grandeurs E_g et μ de la pérovskite $YFeO_3$ dans la phase orthorhombique en utilisant le code de calcul wien2k où le potentiel d'échange et de corrélations a été traité par l'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE) et en ajoutant le terme énergétique correctif TB-mBJ (Tran-Blaha-modified-Becke-Johnson).

Le travail réalisé dans ce mémoire comporte après une introduction générale, trois chapitres, dont le premier traite l'état de l'art, on présente de manière générale les matériaux pérovskite. Le deuxième chapitre contient le cadre théorique consacré aux fondements théoriques de la chimie quantique et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et une description de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec tous électrons (FP-LAPW). Alors dans le troisième chapitre, nous présenterons les différents résultats et discussions des différentes propriétés structurales électroniques et magnétiques de l'oxyde $YFeO_3$. Et on termine par une conclusion.

Référence

- [1] D. Singh, Plane Waves, pseudo potentiels and the LAPW method, 67 (1994)
- [2] O. K. Andersen, Phys. Rev. B :Condens. Matter, 12, 3060, (1975).
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [5] T. Lantri, « Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite $AMnO_3$ (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [6] Z. Lazarević, C. Jovalekic, M. Gilic, V. Ivanovski, A. Umićević, D. Sekulić & N. Romčević (2017). Yttrium orthoferrite powder obtained by the mechanochemical synthesis. *Science of Sintering*, 49(3), 277-284.
- [7] M. Markova-Velichkova, T. Lazarova, V. Tumbalev, G. Ivanov, D. Kovacheva, P. Stefanov & A. Naydenov (2013). Complete oxidation of hydrocarbons on $YFeO_3$ and $LaFeO_3$ catalysts. *Chemical engineering journal*, 231, 236-244.

A decorative red border resembling a scroll, with rounded corners and a vertical strip on the left side that looks like a scroll's edge. The text is centered within this border.

*Chapitre I: généralités sur
les pérouskites*

I.1. 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, le titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple [1]. Quelques années plus tard, le terme oxyde est devenu l'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. Actuellement, la famille des pérovskites a été élargi en ajoutant d'autres structures, à savoir les pérovskites organiques (pérovskites hybrides) [2, 3]. La structure pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

I.2. Les oxydes de structure pérovskite ABO_3

I.2.1. Structure cristallin

La structure générale d'un oxyde de pérovskite ABO_3 est décrite par une maille cubique appartenant au groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Elle est caractérisée par une association de grands cations A (alcalins, alcalino-terreux ou terres rares) et de plus petits cations B (métaux de transition), respectivement situés au centre de la cavité formée par les huit octaèdres d'oxygène et dans le centre de chacun octaèdre d'oxygène. Suivant la direction (100), il y a alternance des plans AO et BO_2 . La quasi-totalité des éléments du tableau de Mendeleïev peuvent prendre place au sein de cette structure [4].

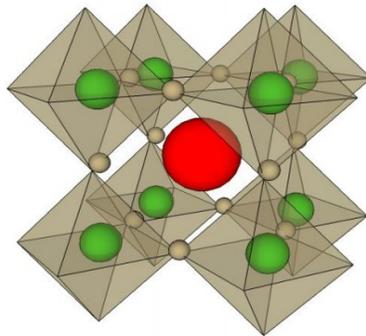


Figure I-1: Maille élémentaire de la structure oxyde de pérovskite ABO_3 [4].

I.2.2. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Les systèmes des pérovskites peuvent cristalliser dans une variété de compositions. Il peut avoir des combinaisons différentes de cations comme (A^+, B^{5+}) , (A^{2+}, B^{4+}) , (A^{3+}, B^{3+}) et une multitude de compositions de défauts dans ABX_3 systèmes. La somme des états de valence des cations A et B doit être égale à +6 pour préserver la neutralité électrique. La figure I-2 représente L'organigramme avec des exemples illustrant ce concept [5].

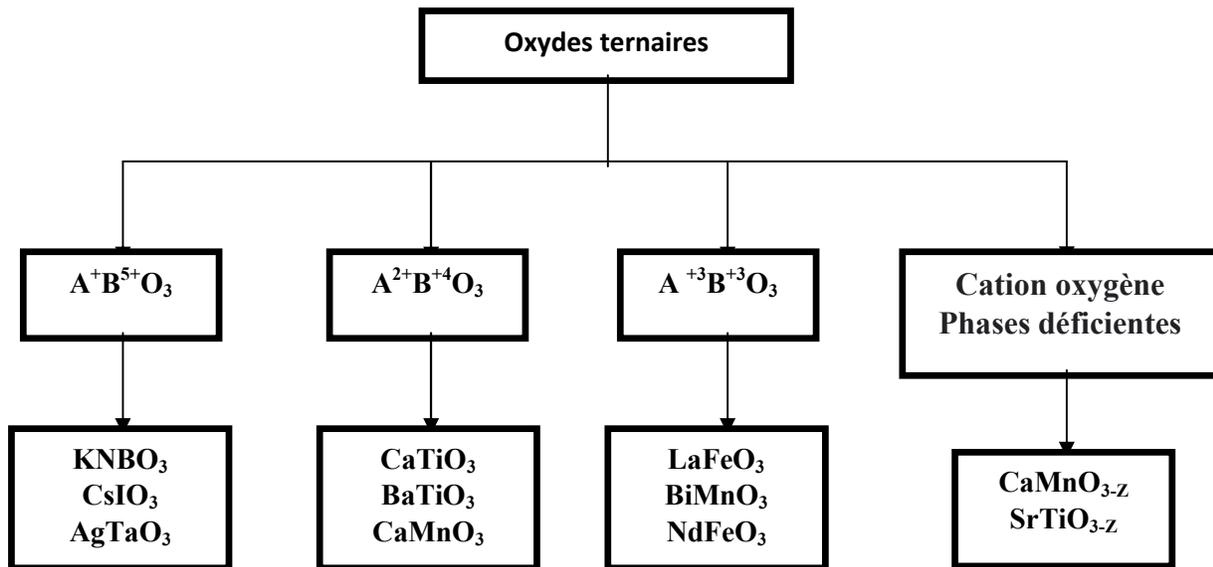


Figure I-2: Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite [5].

I.3. Classes des pérovskites

I.3.1 Structure pérovskite idéal

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où A représenté un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm3m$ où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O au centre des faces [6].

En fait, en fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première Figure I.3 (a), A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) et les oxygènes se trouvant au milieu de chaque face, dans la position 3c (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), dans la position 3d (0, 0, $\frac{1}{2}$). Dans la deuxième façon Figure I-3(b), l'origine est déplacée d'un vecteur ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), ce qui amène A à occuper la position 1b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), B la position 1a (0, 0, 0) les oxygène se trouvent au milieu de chaque arête [7].

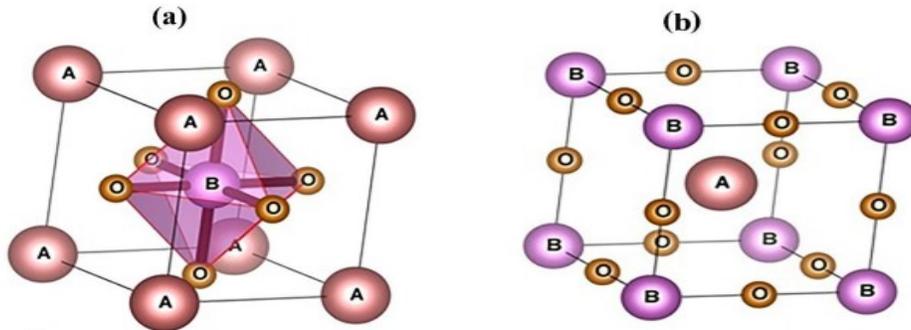


Figure I.3 : Maille élémentaire de la structure simple pérovskite ABO_3 , (a) Maille élémentaire de la première représentation, (b) maille élémentaire de la deuxième représentation [8].

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue:

1. Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome: elles constituent les pérovskites simples: $PbTiO_3$, $BaMnO_3$
2. Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes: elles constituent les pérovskites complexes: $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$ [9].

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 , leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique. Ces distorsions correspondent à une déformation 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. Ces directions sont les suivantes (figure I-4) [10]:

- Les 3 axes d'ordre 4 (A_4) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 (A_2) dans la phase orthorhombique.

- Les 4 axes d'ordre 3 (A_3) dans la phase rhomboédrique.

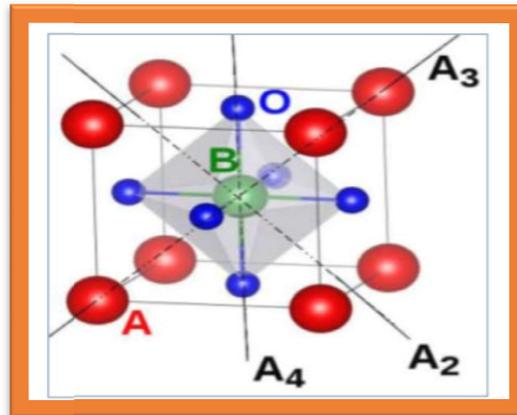


Figure I-4: Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre [10].

I.3.2. Structure Pérovskite rhomboédrique

La maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédrique $\alpha = 90^\circ$ ou $\alpha = 60^\circ$, les anions sont déplacées comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha = 60^\circ$, les exemples des pérovskites rhomboédrique sont LaAlO_3 , LaNiO_3 , LaCoO_3 .

LaCoO_3 à la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à la température élevée il subit deux transitions de phase, une phase rhomboédrique ($R3c$ à $R3$) ou le cobalt trivalent est ordonné à avoir un plan(111) [11].

I.3.3. Structure Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO_3 ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre oxygène à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso-type PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 , cela peut être lié à la plus grande puissance de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [12].

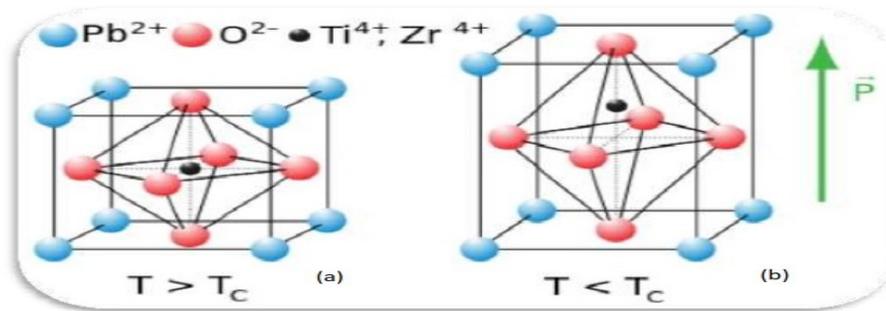


Figure I-5 : (a) pérovskite cubique, (b) pérovskite tétragonale d'orientation [001] [12].

I.3.4. Structure Pérovskite orthorhombique

Parmi toutes les pérovskites orthorhombiques distordues la structure de $GdFeO_3$ est probablement la plus représentative [13], elle présente le groupe d'espace $Pbnm$ avec les paramètres de maille suivants: $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Un grand nombre d'oxydes de terres rares adoptent cette structure telle que $LnMnO_3$ et $LnFeO_3$ [14,15] et le $YFeO_3$ [16] qui fait le sujet de ce mémoire.

I.3.5. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires ($BiMnO_3$, $BiScO_3$) monocliniques ou ($AgCuF_3$ et $CsPbI_3$, $PbSnO_3$, $BiCrO_3$, etc.), tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos mailles d'une vraie maille multiple [17].

I.3.6. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications.

Par exemple, dans $BaTiO_3$ et $KNbO_3$ on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures:

Rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow cubique.

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température [6].

I.4 . Facteurs de stabilité de la structure pérovskite

a. Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)

Goldschmidt en 1927 a défini un paramètre t , appelé facteur de tolérance, ou facteur de Goldschmidt [18]. Ce facteur est très important pour la plus part des pérovskites, car on sait que la taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite soit stable ou non et aussi pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus [8].

Où le facteur de tolérance de Gold Schmidt t est défini par [19] :

$$2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2, \text{ Soit } \sqrt{2} (r_B + r_O) = (r_A + r_O)$$

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \text{ Ou bien } t = \frac{d_{(A-O)}}{\sqrt{2}d_{(B-O)}}$$

t : Facteur de Goldschmidt

r_A : Valeur des rayons ioniques des cations A

r_B : Valeur des rayons ioniques des cations B

r_O : Valeur des rayons ioniques de l'anion Oxygène

$d_{(A-O)}$ et $d_{(B-O)}$: les distances cation-oxygène.

Dans la maille pérovskite idéale (cubique) présentée sur la figure I.6 .Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$ (r est rayon de chaque ion) [20].

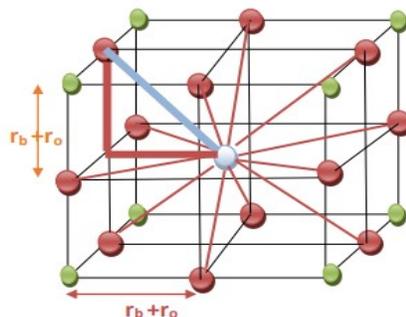


Figure I-6: Maille de la structure pérovskite simple ABO_3 .

Le rapport $t = \frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}(r_B+r_O)}$ vaut 1 pour la structure cubique [20].

D’après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1. Les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisée dans le tableau [21]:

Tableau I-1: Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [21].

$t < 1,06$	$0.75 < t < 1,06$			$0.75 < t$
	<i>Pérovskite</i>			
Ilménite	$0.75 < t < 1,06$ Distorsion Orthorhombique (LaMnO₃)	$0.75 < t < 1,06$ Distorsion Rhomboédrique (KNbTiO₃)	$0.75 < t < 1,06$ Cubique (BaZrO₃)	Hexagonal (BaTiO₃)

b. Ionicité des liaisons

La différence d’électronégativité entre les ions d’une structure pérovskite ABO₃ permet d’avoir un aperçu de la stabilité de la structure. Les structures pérovskites seront d’autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L’ionicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante:

$$X = \frac{x_{A-O} + x_{B-O}}{2}$$
 Où : (x_{A-O}) et (x_{B-O}) sont respectivement les différences d’électronégativité entre A et O et entre B et O [22].

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

I.5.1. Notion de bandes d'énergie

Dans un atome isolé, les électrons ne peuvent se trouver que dans certains états possibles caractérisés par des paramètres quantiques auxquels correspondent des niveaux énergétiques discrets. Quand des atomes identiques se rapprochent pour former un solide, l'interaction qui apparaît entre les électrons des atomes du cristal démultiplie chaque niveau discret en un ensemble d'états infiniment proches: une bande d'énergie électronique dans un

cristal résulte donc de l'hybridation des niveaux individuels des atomes qui composent le cristal. Les énergies possibles pour un électron dans un solide forment ce qu'on appelle des bandes permises séparées par des bandes interdites. Les orbitales liantes forment la bande de valence (la dernière pleine) et les anti-liantes celle de conduction (la première vide), séparées par une bande interdite (gap) de largeur E_g [23].

Les matériaux pérovskites prennent une place de plus en plus importante et selon la façon dont ces bandes électroniques sont réparties, il est possible de différencier trois types de matériaux: les isolants, les conducteurs (métaux) et les semi-conducteurs [23].

a- Matériaux conducteurs

Les matériaux conducteurs sont des matériaux qui conduisent aisément le courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément comme le cuivre, l'argent et l'or, ces éléments étant caractérisés par des atomes ayant un seul électron de valence, faiblement lié à l'atome. Ces électrons de valence peuvent facilement se détacher de leurs atomes respectifs et devenir des électrons libres. Par conséquent, un matériau conducteur possède beaucoup d'électrons libres qui se déplacent tous dans la même direction et qui engendrent le courant [24].

b- Matériaux isolants

Ce sont des matériaux qui ne conduisent pas le courant électrique sous des conditions normales. La plupart des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments, contrairement aux conducteurs. Les électrons de valence sont solidement rattachés aux atomes, laissant très peu d'électrons libres se déplacer dans un isolant [24].

c- Matériaux semi-conducteurs

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques particulières. Ces derniers sont intermédiaires entre les métaux et les isolants dont la résistivité varie de 10^{-3} à $10^4 \Omega\text{cm}$. La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencée au début du 19ème siècle, dans un semi-conducteurs il existe deux types de conceptions: la conduction par électrons et la conduction par trou [24].

I.5.2. Piézoélectricité

Un cristal piézoélectrique génère de l'électricité lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique. C'est l'effet direct ou générateur. De la même manière, l'effet inverse ou moteur se traduit par une déformation du cristal sous l'effet d'un champ électrique. L'origine de la piézoélectricité est le déplacement des charges ioniques à l'intérieur du cristal. En l'absence d'une contrainte externe, la distribution de charge est symétrique et le moment dipolaire est nul. A partir du moment où une contrainte est appliquée, les charges sont déplacées et leur distribution devient asymétrique, ce qui entraîne l'apparition d'un moment dipolaire.

La piézoélectricité est un effet non linéaire relié à la structure microscopique du solide. Il existe 32 classes de symétrie ou groupes ponctuels de symétrie qui représentent les 14 réseaux de Bravais. Parmi ces 32 classes, 20 d'entre elles sont piézoélectriques. Une classe, bien qu'elle n'ait pas de centre de symétrie (condition pour l'existence de la piézoélectricité), n'est pas piézoélectrique, à cause de la combinaison des autres éléments de symétrie [25].

I.5.3. Pyroélectricité

La conversion d'énergie pyroélectrique offre une solution nouvelle et directe pour convertir la chaleur résiduelle en électricité en chauffant et en refroidissant alternativement un matériau pyroélectrique qui, par effet pyroélectrique, produit de l'électricité. Contrairement au générateur thermoélectrique, les générateurs pyroélectriques n'ont pas besoin d'un gradient de température, mais ils nécessitent des fluctuations temporelles de température, donc les champs d'application sont tout à fait différents [26].

L'effet pyroélectrique se traduit donc par une variation de polarisation spontanée que possèdent certains cristaux lorsque ces derniers subissent une variation de température. La variation de polarisation entraîne une différence de potentiel temporaire, qu'après le temps de relaxation diélectrique, elle disparaîtra. Ce changement de polarisation se traduit en courant électrique appelé courant pyroélectrique et également sous forme d'une tension appelée tension pyroélectrique. La figure I-7 montre le principe de fonctionnement d'un matériau pyroélectrique. A une température ambiante (constante), la polarisation électrique interne d'un matériau pyroélectrique ne se manifeste donc pas, car celle-ci est compensée par des charges libres qui sont présentes à la surface du cristal [26].

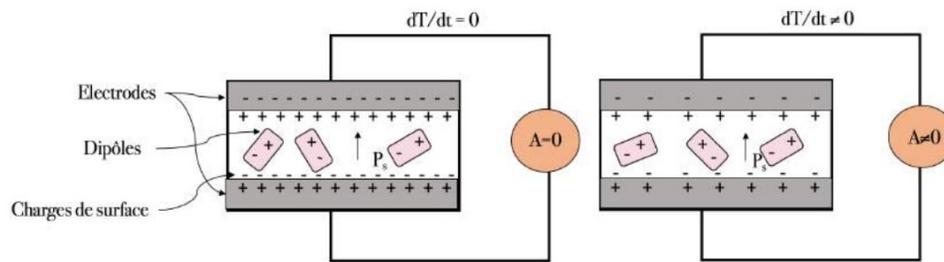


Figure I-7: Le principe de fonctionnement d'un matériau pyroélectrique.

Les matériaux pyroélectriques sont principalement la base des capteurs dans les détecteurs infrarouges, comme ils sont appliqués dans divers domaines allant de la thermographie IR aux éthylotests sans oublier de passer par les détecteurs de réactions chimiques, les détecteurs de gaz, les alarmes incendies ou encore les détecteurs de présence. Les cristaux pyroélectriques ont été utilisés non seulement dans les systèmes de détection mais également pour le développement d'accélérateur de particules assez compact. Les matériaux pyroélectriques ont connu des applications dans le domaine de la récupération d'énergie. Guyomar et al. ont développé un dispositif expérimental pour la récupération pyroélectrique d'énergie par cycle SSHI. Le dispositif est présenté dans la figure I.7. Le matériau pyroélectrique utilisé est un film polymère de type PVDF, la technique a permis d'obtenir une énergie récupérée maximale de $175 \mu\text{J}/\text{cycle}$ pour des variations de température de 1.27 K à 500 mHz [26].

I.5.4. Le ferromagnétisme

Avant de parler du phénomène Ferromagnétique, il est indispensable de parler du magnétisme lui-même. Le magnétisme est un phénomène physique, par lequel se manifestent des forces attractives ou répulsives d'un élément sur un autre, il s'agit des interactions que les charges électriques en mouvement subissent. Ces objets sont susceptibles de réagir selon le champ magnétique qui leur entoure, par une réaction d'orientation et/ou de déplacement dépendante de la force et de l'orientation. Cette force s'exerce par l'intermédiaire du champ magnétique, et est produite par des charges en mouvement (des aimants). La présence d'un champ magnétique peut créer d'autres propriétés que le Ferromagnétisme, tels que l'antiferromagnétisme. Ces phénomènes sont le résultat de l'orientation des spins.

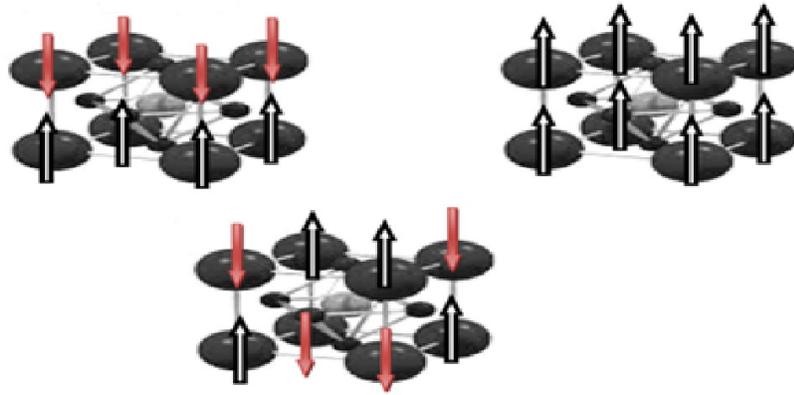


Figure I-8: Représentation de quelques configurations magnétiques FM et AFM [27].

Le phénomène magnétique est créé essentiellement par la présence d'un champ magnétique. Dans ce cas, les moments magnétiques de chaque atome s'alignent spontanément dans des régions appelées domaines et cela même en absence de champ magnétique externe. En général, le moment magnétique total est nul parce que les différents domaines ont des orientations différentes et leurs effets s'annulent. Tous les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques au-dessus d'une température de transition, appelée température de Curie [28].

I.5.5. Comportement ferroélastique

Un matériau est dit ferroélastique si sous l'action d'une contrainte mécanique, le matériau va subir une transformation réversible. Aussi, un matériau est ferroélastique s'il possède au minimum deux états stables (à l'échelle microscopique), ayant des énergies équivalentes et lors de l'application d'une contrainte mécanique il peut passer d'un état stable à un autre [29]. D'autre terme; un matériau est dit ferroélastique est un matériau qui présente une déformation spontanée et stable qui peut être orientée par une pression appliquée et qui présente une hystérésis [30].

I.5.6. Ferroélectricité

Un cristal ferroélectrique possède une polarisation spontanée P_s même en l'absence d'un champ électrique externe. Le sens de P_s peut être inversé sous l'effet d'un champ électrique approprié.

Le déséquilibre diélectrique dans le cristal implique qu'il cristallise avec un groupe spatial non Centro-symétrique, le matériau est dit piézoélectrique: l'application d'un champ électrique

provoque une déformation mécanique et réciproquement. S'il possède en outre un axe polaire, le matériau est dit pyroélectrique: soumis à une variation de température, il apparaît des charges électriques opposées sur les faces perpendiculaires à l'axe polaire. Ce n'est que lorsque la polarisation qui résulte de ces charges peut être inversée que le cristal est ferroélectrique [31].

Les céramiques ferroélectriques constituent une sous-classe des matériaux piézoélectriques qui présentent, pour des températures inférieures à la température de Curie T_c , une structure en domaines et une polarisation spontanée qui peut être réorientée par un champ électrique. L'apparition de ces domaines ferroélectriques résulte de l'alignement des dipôles électriques pour minimiser les énergies électrostatique et élastique. Les céramiques ferroélectriques polycristallines sont les plus utilisées actuellement dans les applications de type capteurs et actionneurs. En effet, leur technique de fabrication est bien maîtrisée et relativement plus facile que celle des monocristaux ferroélectriques. De plus, elles présentent des propriétés piézoélectriques et diélectriques intéressantes ce qui justifie leur large utilisation dans les applications actuelles [32].

I.5.7. Le multiferroïsme

Les multiferroïques sont une classe spéciale de matériaux multifonctionnels qui présentent simultanément des propriétés ferromagnétiques et ferroélectriques. Au cours des dernières années. On trouve en exemple comme matériaux multiferroïques BiFeO_3 et PbTiO_3 dopé Fe qui ont suscité un grand intérêt en raison de leurs applications potentielles. Nous dénombrons comme applications, spintronique, supports de stockage de données, capteurs, transducteurs, actionneurs et mémoires multi-états.

Le caractère multifonctionnel des systèmes multiferroïques est provoqué par l'interaction entre la polarisation électrique et le champ magnétique spontané qui conduisent aux caractéristiques les plus importantes de ces matériaux, appelé «effet magnétoélectrique (ME)». Le couplage entre la polarisation et l'aimantation en multiferroïque ouvre la possibilité de manipuler les propriétés magnétiques à travers un champ électrique et vice versa. Cette capacité se traduit par de nouvelles classes de dispositifs, les mémoires qui utilisent des champs électriques et/ou magnétiques pour une opération de lecture/écriture [22].

Tableau I-2: Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type pérovskite [33].

Composition	Propriété physique	Application
CaTiO_3	Di-électricité	Micro-onde
BaTiO_3	Ferroélectricité	Mémoires d'ordinateur non-volatiles
$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	Piézoélectricité	Sondes
$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$	Semi-conducteur	Semi-conducteur
$\text{Y}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{CuO}_{3-\delta}$	Super-conducteur	Détecteurs des signaux magnétiques
$(\text{Ln},\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$	Conducteur mixte ionique et électronique	Diffusion de gaz membranes
$\text{BaInO}_{2.5}$	Conducteur ionique	Électrolyte en piles à combustible
$\text{AMnO}_{3-\delta}$	Magnétorésistance géante	Têtes de lecture pour des disques durs

I.6. Techniques d'élaboration de matériaux

La chimie du solide offre différentes méthodes de synthèse des oxydes pérovskites, Il existe normalement deux grandes méthodes de préparation des oxydes mixtes (pérovskites); la méthode solide et la méthode humide, mais chaque méthode renferme des méthodes secondaires (voie sol-gel, la méthode de co-précipitation, synthèse par voie à l'état solide... etc. Les propriétés de ces matériaux dépendent du mode et des conditions d'élaboration [34].

I.6.1. La méthode solide (La méthode céramique)

La méthode d'élaboration des oxydes de structure (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide à une température inférieure à la température de fusion des constituants d'un l'alliage donné. La pesée des réactifs (oxydes et/ou des carbonates) sous forme des poudres, s'effectuée d'une manière bien précise. Un broyage du mélange des poudre sera appliqué afin d'obtenir un

mélange homogène des poudres de taille micrométrique ou nanométrique qui facilite par la suite la cinétique des réactions chimiques entre les différents constituants du mélange [35].

I.6.2. La méthode sol-gel

La méthode sol-gel date des années 1930 avec l'utilisation de cette technique dans la fabrication des récipients en verre. Le mot sol-gel correspond à l'abréviation « solution gélification ». Le sol qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide et le mot gel, qui signifie un solide semi-rigide qui peut être colloïdal ou un polymère. Le procédé par voie sol-gel, contrôle mieux l'homogénéité des grains de taille à échelle nanométrique. Ce procédé est basé sur deux principales voies, la déstabilisation d'une solution colloïdale qui fait appel à la chimie des systèmes colloïdaux où le milieu de dispersion est un liquide dans lequel le solide est faiblement soluble et la polymérisation d'espèces moléculaires. Lors de ce procédé plusieurs réactions chimiques se produisent telles que l'hydrolyse et la polymérisation-condensation par déshydratation, conduisant selon leur cinétique à la formation des sols et des gels qui seront soumis à différents traitements thermiques [36].

I.6.3. Synthèse par Co-précipitation

La méthode de synthèse par Co-précipitation, proposée par Wackowski et ses collaborateurs utilisent du nitrate d'ammonium, ajouté dans la solution des précurseurs de la pérovskite. Le produit obtenu est décomposé à 300°C et puis calciné dans l'oxygène à 500°C, sont obtenus de cette façon des pérovskites avec des surfaces spécifiques de 30 m²/g. les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau. Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou de hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physique (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes. Les paramètres suivants ont une grande importance [37]:

- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.
- Contrôle de la température ambiante.

Référence

- [1] M. Lebid (2012), Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 , mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [2] G. Grancini & M. Nazeeruddin (2019). Dimensional tailoring of hybrid perovskites for photovoltaics. *Nature Reviews Materials*, 4(1), 4-22.
- [3] M. Smith, A. Jaffe, E. Dohner, A. Lindenberg & H. Karunadasa (2017). *Chemical science*, 8(6), 4497-4504.
- [4] M. Rezaiguia (2018), Etude des Propriétés Structurales Electroniques et Magnétiques de Pérovskites PrXO_3 (X=Cr, Mn, Fe, V), Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem.
- [5] k. Guesmia & A. Saadi (2021), Elaboration et Caractérisation Des Oxydes de Type Pérovskite XFeO_3 Dopés, mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [6] R. Kamel (2008), Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M=Sr et Ce), thèse doctorat, Université Mentouri Canstantine.
- [7] C. Perca (2007), Structure cristalline et magnétique de pérovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$ (où d=0 et 0.5), Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay, France.
- [8] Y. Benaissa Cherif (2018), Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC₃ Etude du premier principe, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem.
- [9] J. Lelièvre (2017), Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(\text{A},\text{A}')(\text{B})\text{O}_3$ et $(\text{A},\text{A}')(\text{BB}')\text{O}_3$, thèse de doctorat, Université de Limoges, France.
- [10] 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.
- [11] A. Guemache (2017), Synthèse et propriétés électrochimique du système $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{AlO}_3$ M : (Sr, Ca), Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [12] A. Arrar (2018), 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 Mohamed Boudiaf, Oran.
- [13] S. Geller & E. Wood (1956). Crystallographic studies of perovskite like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO_3 , YCrO_3 , YAlO_3 . *Acta Crystallographica*, 9(7), 563-568.
- [14] Z. Dobrokhotova, P. Koroteev, D. Kirdyankin et al (2015). Synthesis of lanthanide manganites LnMnO_3 and LnMn_2O_5 from individual molecular precursors. *Russ. J. Inorg. Chem.* 60, 1433–1443.

- [15] Z. Zhang, S. Zhang, C. Jiang, H. Guo, F. Qu, Y. Shimakawa & M. Yang (2021). Integrated sensing array of the perovskite-type LnFeO_3 (Ln La, Pr, Nd, Sm) to discriminate detection of volatile sulfur compounds. *Journal of hazardous materials*, 413, 125380.
- [16] L. Suthar, F. Bhadala & M. Roy (2019). Structural, electrical, thermal and optical properties of YFeO_3 , prepared by SSR and Sol–Gel route: a comparative study. *Appl. Phys. A* 125, 452.
- [17] O. Ben Mya (2015), Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [18] V. M. Goldschmit, *Geochem, Vert. Elem.* pp.7, 8 (1927)
- [19] J. Ciprian Bogdan (2005), Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnétorésistives dérivées de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay, France.
- [20] A. Labdelli (2019), Etude *ab initio* des propriétés optoélectroniques et magnétiques de l'alliage $\text{GdxBa}_{1-x}\text{RuO}_3$, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem.
- [21] M. Lebid (2016), Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [22] A. Khiat (2020), Étude et réalisation de structure pérovskite non stœchiométrique $\text{PbTiO}_3-\delta$ pour des applications ferroélectriques, thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Oran.
- [23] N. Touka, Dispersion des nano-cristaux semi conducteurs dans des matrices à large bande interdite: Etude des propriétés optiques, Thèse de doctorat, Université Constantine 1.
- [24] D. Chenine (2019), Etude *ab initio* des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem.
- [25] D. talantikite (2008), Synthèse et Caractérisations de phases oxyfluorées dérivées de pérovskites ATiO_3 : A = Ca, Sr, Ba, Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie houari Boumediene, Alger.
- [26] F. El Fatnani (2017), Récupération d'énergie issue des variations temporelles de la température par effet pyroélectrique, Thèse de doctorat, Université de Lyon; Université Hassan II (Casablanca, Maroc), France.
- [27] M. Derras & N. Hamdad (2013). New approach for the spin effect on the ground state properties of the cubic and hexagonal YFeO_3 perovskite oxide: GGA+ U based on the DFT+ U description. *Results in Physics*, 3, 61-69.
- [28] S. FILALI (2020), Etude du premier principe de la structure électronique et magnétique des matériaux pérovskites de la forme ABF_3 , thèse doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbès.

- [29] P. Marion (2018), Elaboration de ferroélectriques/ferroélastiques sous champ électrique intense: cas des pérovskites CaTiO_3 et BaTiO_3 , thèse de doctorat, Université Paris Saclay, France.
- [30] L. Francis (2011), les matériaux multi-ferroïques, Rapport dans le cadre de l'examen pré-doctoral, Université de Sherbrooke, France.
- [31] V. Andriamampianina (1992), Ferroélectricité, ferroélasticité et transitions de phases dans des matériaux de type SrAlF_5 ou $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$, thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies – Bordeaux 1, France.
- [32] W. Zouari (2010), Développement d'éléments fins ferroélectriques et ferroélastiques de type solide et coque curvilignes, thèse doctorat, Université Henri Poincaré - Nancy 1, Français.
- [33] M-S. Mahboub (2012), Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta = 0, 0.5$), Thèse de doctorat, université Mentouri-Constantine.
- [34] M. Boukrika, Z. Lagha (2021), Etude bibliographique des propriétés structurales et physiques d'un manganite élaboré par différents procédés, mémoire de master, université Mohamed Seddik Ben Yahia, Jijel.
- [35] F. Boumala & S. E. Boufligha (2019). Élaboration et étude de l'effet de température du dernier frittage sur la structure et la microstructure du composé $\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$, thèse de Doctorat, Université de Jijel.
- [36] N. Khellaf (2018), Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatalyseur composite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3 / \text{TiO}_2$ vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif.
- [37] A. Haliouche (2015), Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, mémoire magister, Université Mohamed khider, Biskra.



*Chapitre II: le cadre
théorique*

I. Introduction

La chimie a maintenant accumulé un grand savoir mais ce dernier n'est pas toujours rationalisé. L'émergence de la chimie théorique au milieu du siècle dernier a permis enfin de comprendre pourquoi les atomes s'assemblent dans des proportions fixées et selon une géométrie précise. Grace aux progrès fulgurants de l'informatique la chimie théorique en est maintenant au stade de la prédiction : on parle d'ailleurs de modélisation moléculaire

La chimie théorique appliquée se donne donc un double but : aider à la compréhension conceptuelle de la chimie en proposant des règles simple ; et reproduire ou prédire de façon fiable des propriétés structurale (géométries, fréquences infrarouges...), énergétiques ou cinétique des systèmes moléculaires [1].

La science des matériaux est concernée fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomique qui interagissent avec le milieu environnant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Ensuite vient la reconnaissance que la plupart des propriétés des matériaux ; peuvent être étudiées par des outils de calcul convenables ; qui ont pour objectif principal; résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Dans la réalité les électrons et les noyaux que composent les matériaux constituent un système à plusieurs cors fortement interagissant ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

Les méthodes de calcul dites *ab initio* (ou de premiers principes) proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans paramètres ajustable. Seul le nombre d'atomes et leur numéro atomique sont nécessaires.

Ces méthodes de calcul peuvent se regrouper en deux grandes familles d'une part les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock utilisées principalement par les chimistes et d'autre part les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont beaucoup plus utilisées par les physiciens [2].

II. Fondements de la chimie quantique

1. Equation de Schrödinger

Les fondements de la chimie quantique peuvent être datés à 1926 lorsque le physicien Erwin Schrödinger proposa dans le cadre de la théorie quantique une équation différentielle connue aujourd'hui sous le nom d'équation de Schrödinger et dont la résolution permet en principe de décrire toutes les propriétés de la matière à l'échelle atomique [3].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II-1})$$

Considérons un système composé de N_a atomes positionnées en $\{\vec{R}_j\}$ et N électrons en $\{\vec{r}_i\}$ afin d'obtenir les quantités intéressantes comme l'énergie E ou la fonction d'onde Ψ , il faut résoudre l'équation de Schrödinger qui régit l'évolution de la fonction d'onde:

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}, t) \quad (\text{II-2})$$

Où \hat{H} est l'hamiltonien du système et $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}, t)$ est la fonction d'onde et est fonction de toute les coordonnées atomiques, électroniques et du temps. Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simple et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement [4].

La description précédente comporte un grand nombre de degrés de liberté et on peut les réduire en s'intéressant, dans un premier temps, à l'état fondamental du système, à partir duquel de nombreuses informations sont accessible. Celui-ci est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps [4]:

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (\text{II-3})$$

$$\{\vec{r}_i\} = \{\chi_i, y_i, z_i\}, \{\vec{R}_j\} = \{\chi_j, y_j, z_j, \sigma_j\}$$

La fonction d'onde est une fonction compliquée des positions de toutes les particules. Sa connaissance donne accès à toutes les propriétés du système. En particulier, son carré, Ψ^2 , est relié à la probabilité de détecter les particules aux positions considérées. L'écriture $\hat{H}\Psi$ doit être comprise comme l'application de l'opérateur \hat{H} à la fonction Ψ , ce qui pourrait être noté plus

explicitement par $\hat{H}(\Psi)$. Par contre, le terme $E\Psi$ désigne un simple produit entre le nombre réel E et la fonction Ψ . L'équation de Schrödinger ainsi décrite correspond mathématiquement à une « équation aux valeurs propres » et conduit à une infinité de solutions appelées états quantiques. À chaque état quantique correspond une fonction d'onde Ψ et une énergie associée E . L'état de plus basse énergie s'appelle l'état fondamental, et les autres états ayant des énergies plus grandes sont les états excités [3].

\hat{H} est l'hamiltonien du cristal qui contient tout les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons.

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (\text{II-4})$$

- $\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_K^N \Delta_K$: Énergie cinétique des N noyaux de masse M_k .
- $\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i$: Énergie cinétique des n électrons.
- $\hat{V}_{e-n} = -\sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}}$: Énergie potentielle attractive noyau-électron.
- $\hat{V}_{e-e} = \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$: Énergie potentielle répulsive électron-électron.
- $\hat{V}_{n-n} = \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}}$: Énergie potentielle répulsive noyau-noyau.

Tel que:

m_e : est la masse de l'électron.

r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j .

M_k : est la masse du noyau.

R_{Ki} : est distance entre noyau K et l'électron i .

r_{KL} : est la distance entre les centres des noyaux k et L .

Z_k, Z_L : Les nombres atomiques des noyaux k et L .

$$\text{Donc: } \hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_K^N \Delta_K - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} \quad (\text{II-5})$$

Nous cherchons à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Il est à noter que la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement difficile (sauf pour les hydrogénoïdes) lorsque le nombre de corps est supérieur ou égal à deux. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire au niveau de la fonction d'onde

et l'Hamiltonien. Heureusement, la masse des noyaux et des électrons nous permettra de justifier une approximation très utile, l'approximation de Born-Oppenheimer [5].

2. Approximations de bases

a. L'approximation de Born-Oppenheimer

Les fonctions d'onde moléculaire sont difficiles à exprimer en raison du mouvement particules apparentées. En fait, les termes d'attraction et de répulsion existent dans l'hamiltonien moléculaire signifie qu'aucune particule ne se déplace indépendamment des autres particules (phénomène appelé corrélation) [6].

Le calcul des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde des molécules (même de taille moyenne) est une tâche extrêmement fastidieuse. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (BO) permet de l'atténuer fortement. La méthode a été publiée par Born et Oppenheimer en 1927 et est encore utilisée aujourd'hui en chimie quantique [7].

L'approximation de Born-Oppenheimer est basée sur le fait que la masse de tout noyau atomique est nettement supérieure à la masse d'un électron. Pour cette raison, le mouvement du noyau par rapport à l'électron sera négligeable, c'est-à-dire que le noyau sera considéré comme stationnaire. Dans ce cas, l'énergie cinétique du noyau est nulle ($T_n = 0$) et l'énergie de Coulomb (V_{N-N}) devient constante en raison de la répulsion entre les noyaux. À ce stade, nous passons d'un problème consistant à devoir résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons + M noyaux au potentiel externe analytique de l'équation de Schrödinger pour un système à N noyaux potentiels récepteurs d'électrons [8].

L'équation Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suite:

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{II-6})$$

Avec:

$$H_{el} = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{II-7})$$

$$\text{Avec: } \hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} \quad (\text{II-8})$$

Cependant, l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes sont les seuls systèmes où des fonctions d'onde précises peuvent être obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger. C'est complètement différent quand on considère un atome de poly électron. Ainsi, pour des atomes plus complexes à plusieurs électrons, il faut tenir compte des énergies répulsives de tous les électrons présents. L'hamiltonien d'un atome poly électron à n électrons et de charge nucléaire Z dépend de l'expression suivante:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}} [7] \quad (\text{II-9})$$

Alors pour les atomes poly électroniques, il faut d'autre approximation [9].

b. Approximation a un électron

Dans le cas de l'atome d'hydrogène et des atomes hydrogénoïdes, l'analyse exacte de l'équation de Schrödinger est possible car ces systèmes n'ont qu'un seul électron, ce qui est différent lorsqu'il s'agit d'atomes à N électrons. En effet, il n'est pas possible de trouver les fonctions propres analytiques exactes de l'hamiltonien lié à N atomes de poly électrons, cette difficulté venant de l'émergence du terme de répulsion électronique.

Par conséquent, l'approximation orbitalaire introduite par Douglas Hartree en 1928[10] est importante pour le calcul des fonctions d'onde de ce type de système. Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres sans tenir compte des interactions entre électrons. L'approximation orbitalaire inclut l'hypothèse que chaque électron se déplace indépendamment dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Ainsi, cette approximation réduit le problème de N corps en interaction au problème des électrons indépendants, simplifiant la fonction multi-électron par le produit de fonctions à un seul électron [11]:

$$\Psi_e (e_1, e_2, e_3, \dots, e_n) = \varphi (e_1) \cdot \varphi (e_2) \cdot \varphi (e_3) \cdot \dots \cdot \varphi (e_n) \quad (\text{II- 10})$$

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \overline{\nabla_i^2} + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i [12] \quad (\text{II-11})$$

Où $V_{eff}(\vec{r}_i)$ est le potentiel effectif prenant en compte l'interaction de l' i ème électron avec les noyaux et l'interaction moyenne avec les autres électrons.

$\varphi_i(\vec{r}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique [12].

Un Hamiltonien électronique approché :

$$\hat{H}_{el,approche} = \hat{H}_{el}(1) + \hat{H}_{el}(2) + \hat{H}_{el}(3) + \dots + \hat{H}_{el}(n) \quad (\text{II-12})$$

c. La combinaison linéaire des orbitales atomique

Il n'est généralement pas possible d'analyser les orbitales. Ensuite, nous appliquons le principe de variation pour trouver des orbitales approchées dont la forme mathématique est facile à manipuler. L'approximation la plus courante consiste à considérer que les orbitales moléculaires peuvent être modélisées à une approximation par la combinaison linéaire des orbitales atomiques des atomes qui composent la molécule. Elle porte le nom **CLOA** en français, **LCAO** en anglais. Il s'agit évidemment d'une approximation, mais les calculs montrent qu'elle est raisonnable et fournit des résultats qualitativement précis.

On écrit une orbitale moléculaire (OM) φ_i comme une somme des orbitales atomiques (OA) équilibrés par des coefficients:

$$\varphi_i = \sum_{p=1} c_{pi} \cdot \chi_p \quad (\text{II-13})$$

χ_p : les orbitales atomiques des deux atomes.

c_{pi} : les *coefficients LCAO*. Ils sont tels que l'énergie électronique calculée est la plus basse possible [13].

III. Les méthodes de calcul

Les calculs de la chimie quantique appliqués à un système moléculaire ou solide permettent obtenir des données importantes sur ce système. Ils peuvent être structurales, énergétiques, électroniques... Ces propriétés, si elles sont correctement analysées, confirmées et interprétées deviennent alors le précieux équivalent de la compréhension, même prévoir la réactivité du système traité [14].

1. La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonction de densité électronique a été développée en deux étapes, en 1964 et 1965, Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Consiste en réduction d'un problème à corps multiples à un problème à un corps dans un champ effectif en tenant compte de toutes les interactions du système. L'idée de base est celle-ci: propriétés exactes de l'état fondamental d'un système composé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles de la densité électronique [15].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) donne les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système, et la densité d'électrons joue un rôle essentiel. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables (N est le nombre total de particules du système) par la densité électronique qui est une fonction de seulement de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps. En 1927 L. H. Thomas fut le premier à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité, on basant sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Ce formalisme a été ensuite développé par E. Fermi en 1927 et P. A. Dirac en 1930. Mais, c'était qu'au milieu des années 60, que la théorie de la fonctionnelle de la densité a été introduite dans deux articles fondateurs Hohenberg-Kohn (1964) et Kohn-Sham (1965) qui permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT [16].

a. Notion de la densité électronique

Un électron ne peut pas être identifié nativement comme une particule individuelle, cependant la probabilité de sa présence dans un volume peut être rassemblée à la densité électronique (ρ).

Par conséquent, les électrons doivent être considérés dans le nuage d'électrons en termes de leur caractère collectif, et la densité électronique aide à déterminer les régions de l'espace où les électrons restent le plus souvent. La densité électronique est une fonction positive qui ne dépend que des trois coordonnées (x y z) de l'espace électronique.

Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N nombre total d'électrons lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(r \rightarrow \infty) \quad (\text{II-14}) \\ \int \rho(r) dr = N \quad (\text{II-15}) \end{array} \right.$$

La densité électronique est suffisante pour déterminer pleinement les propriétés du système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs modèles d'établissement de la théorie quantique basés sur cette quantité ont été proposés. Mais à Hohenberg et Kohn, on doit la proposition d'un formalisme exact énoncé en termes de deux théorèmes [2].

b. Théorème de Hohenberg et Kohn :

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de redéfinir la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à N corps.

Cette formule s'applique à tout système de particules en interaction dans un potentiel externe et est basée sur deux théorèmes essentiels énoncés et prouvés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [17].

Premier Théorème: L'énergie totale de l'état fondamental E dans un système à plusieurs électrons est un fonctionnel unique de la densité $\rho(r)$ pour un potentiel externe V_{ext} donné.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn stipule que tout ce qui est observé dans un état fondamental non dégénéré peut être théoriquement calculé avec précision par la densité électronique de cet état fondamental. L'hamiltonien d'un système ne dépend en fait que du nombre d'électrons considérés et du potentiel externe V_{ext} , qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux. Fonction énergétique exprimée [18]:

$$E(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (II-16)$$

Avec: $F_{HK} = T(\rho) + V_{ee}(\rho)$

$T(\rho)$: La fonctionnelle d'énergie cinétique.

$V_{ee}(\rho)$: Le potentiel d'interaction qui représente l'interaction entre électrons-électrons.

$V_{ext}(\rho)$: Le potentiel externe qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux.

Les deux premières quantités sont rassemblées en une fonctionnelle universelle F_{HK} , indépendante du potentiel extérieur:

$$E(\rho) = F_{HK} + \int \rho(r_1) V_{ext}(r_1) dr_1 \quad (II-17)$$

La question ici est: comment s'assurer qu'une telle densité est bien la densité de l'état fondamentale que l'on recherche? La réponse est dans le 2ème théorème de Hohenberg-Kohn [19].

Deuxième Théorème: Selon le principe variationnel Hohenberg et Kohn montrent que pour N électrons et un potentiel externe V_{ext} et quand la densité $\rho(\mathbf{r})$ est la densité de l'état fondamental l'énergie totale du système est minimale:

$$E(\rho_0) = E_{\text{min}}(\rho_0) \quad (\text{II-18})$$

Où:

V_{ext} : le potentiel externe agissant sur les particules, $F[\rho(\mathbf{r})]$: la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn telle que :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \Psi \rangle \quad (\text{II-19})$$

Donc on peut déterminer l'énergie totale et la densité de charge à l'état fondamental. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\mathbf{r})]$ [18].

c. Equations de Kohn-Sham

Aujourd'hui, la théorie de la fonctionnelle de la densité reste la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structures électroniques, grâce au succès de l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) en 1965. Cette approche vise à déterminer les propriétés exactes d'un système multi particule utilisant la méthode indépendante des particules [20].

Kohn et Sham ont ensuite établi un moyen pratique de faire ce calcul de manière approximative. Une bonne idée est de remplacer le système N de particules interactives réelles, par un système imaginaire de particules indépendantes (sans interactions) qui peuvent être étudiées facilement, de sorte que dans la version à l'état fondamental, ces deux systèmes ont la même densité. Le point de départ est un Hamilton de référence où les électrons n'interagissent pas entre eux $V_{e-e} = 0$. Ils ne sont affectés que par le potentiel externe effectif KohnSham $V_s(\mathbf{r}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Ce hamiltonien fonctionne de sorte que la densité dérivée de la résolution des équations associées à H soit égale à la densité réelle du système. Hamilton s'écrit sous cette forme approximative comme suit:

$$H_{KS} = \sum_{i=1}^N h_i = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_s(\mathbf{r}) \quad (\text{II-20})$$

Puisque H_{KS} ne contient pas le terme d'interaction électron-électron, sa fonction d'onde à l'état fondamental Ψ_{KS} est décrite par une fonction d'onde antisymétrique par rapport à

l'échange, donnée par un déterminant de Slater des spinorbitales à un seul électron $\Psi(r)$ appelées orbitales de Kohn-Sham, le même dans l'approximation HF qui est obtenue après la résolution de l'équation [21]:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}[\rho(r)] \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (II-21)$$

Où le potentiel effectif est défini par [22]:

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (II-22)$$

$V_{ext}[\rho(r)]$: Le potentiel ionique du au noyau

$V_H[\rho(r)]$: le potentiel de Hartree des électrons $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$

$V_{xc}[\rho(r)]$: est le potentiel d'échange et de corrélation. $V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta[\rho(r)]}$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2$$

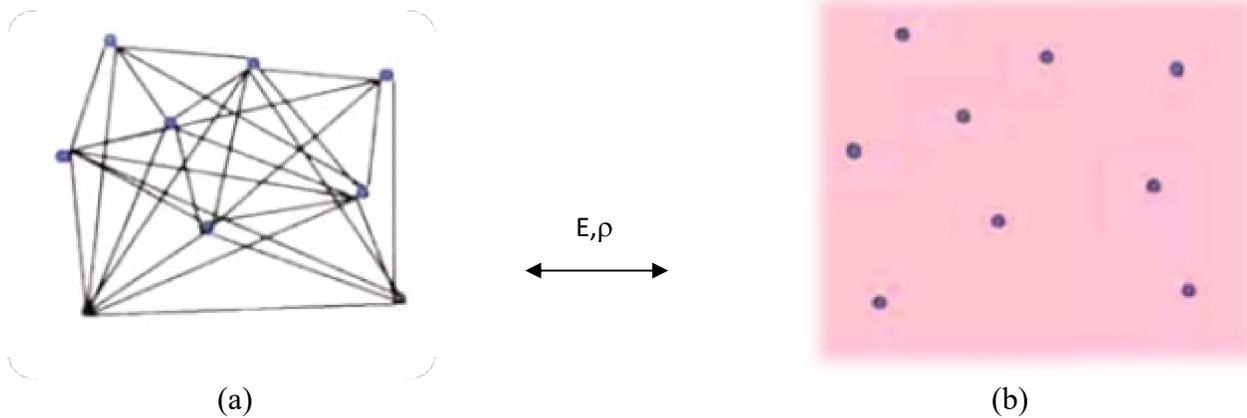
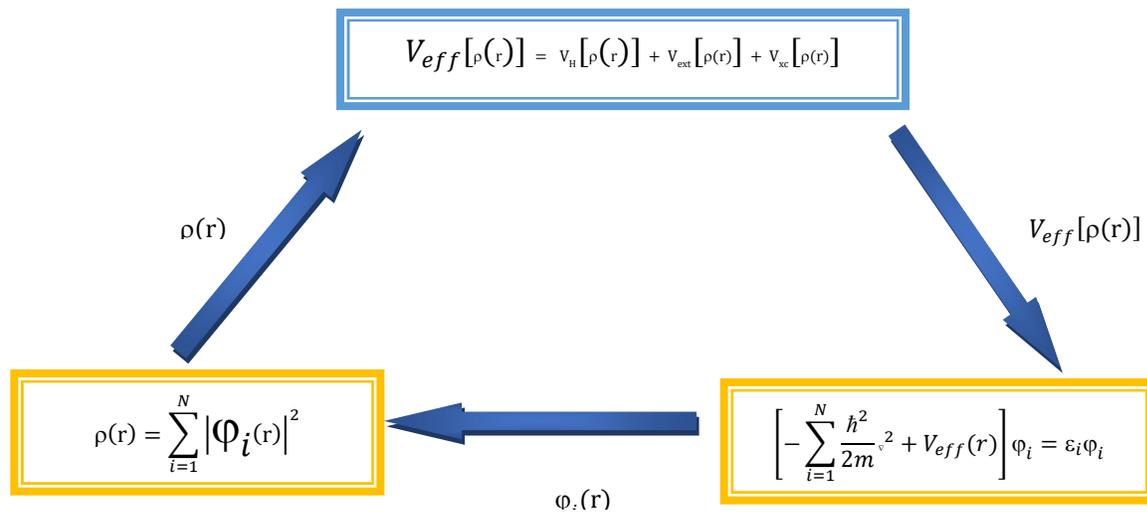


Figure II-1: (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [23].

Résumons les équations de Kohn Sham interdépendants [24]:



Étant donné que le potentiel de KS dépend de la densité, les trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente pour trouver la densité de l'état fondamental. De la densité, on déduit alors toutes les propriétés dérivées de l'énergie totale du système. Notez que pour la DFT, seule la somme de l'énergie, de l'énergie de Fermi et de la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des calculs intermédiaires. A l'heure actuelle, la DFT est une méthode exacte, mais il est nécessaire d'exprimer l'inconnue E_{xc} , car différentes approximations de cette énergie d'échange et de corrélation ont été proposées. [24].

2. Fonctionnelles d'échange et corrélation

Comme décrit ci-dessus, la théorie DFT, au stade de l'équation de Kohn et Sham, est une théorie idéalement correcte (en dehors de l'approximation de Born Oppenheimer et des approches numériques discutées précédemment) dans la mesure dans laquelle la densité électronique minimise l'énergie totale est exactement le dispositif densité de N électrons en interaction. Cependant, la DFT n'est toujours pas applicable car le potentiel de corrélation d'échange (y compris la correction cinétique) est inconnu. Il est donc indispensable d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Il existe deux types d'approximations: l'approximation de densité locale ou LDA et l'approximation de gradient généralisée ou GGA, en plus il existe des méthodes dérivées basées sur l'approche non locale [25].

a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) indique la poursuite de l'approche de Kohn-Sham. Cette approximation considère le potentiel d'échange-corrélation comme une grandeur locale définie au point r . En supposant que la densité électronique change tout doucement autour de ce point r , on peut écrire la fonction d'échange-corrélation comme suit [26] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_0] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II-23})$$

Où $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène (un système formé d'électrons uniformément répartis se déplaçant sur un fond de charge positive de sorte que le système est électriquement neutre) dont la densité électronique est précisément $\rho(r)$ en chaque point r . Le terme "local" fait référence à l'absence de toute $\rho(r)$ dérivée dans l'expression $E_{xc}^{LDA}[\rho]$, ce qui implique que l'approximation LDA sera valide lorsque la densité électronique varie très lentement avec la position [27].

$$\epsilon_{xc}^{LDA}([\rho]) = \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) = \epsilon_{xc}^{gaz}(\rho(r)) [26] \quad (\text{II-24})$$

Avec : $\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r))$

Où $\epsilon_x(\rho(r))$: fonctionnelle d'échange et $\epsilon_c(\rho(r))$: fonctionnelle de corrélation.

Le potentiel d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$v_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{d\epsilon_{xc}^{LDA}}{d\rho} [26] \quad (\text{II-25})$$

b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La densité électronique dans le système n'est pas seulement non uniforme. Mais il peut changer très rapidement dans l'espace (par exemple, lors du passage d'une couche électronique à une autre dans un atome, ou lors du passage d'un atome à un autre dans une molécule) [28].

Hohenberg et Kohn ont supposé que LDA était trop simple à appliquer à un système réel et ont suggéré une extension de LDA connue sous le nom de GEA (gradient expansion approximation). GEA est une série d'expansion de termes avec des gradients d'intensité progressivement plus élevés.

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int C_{xc}[\rho(\vec{r})] \frac{\nabla \rho(\vec{r})}{\rho^{4/3}} d\vec{r} \quad [29] \quad (\text{II-26})$$

Ensuite, le premier formulaire de commande GEA a été exécuté et testé pour les atomes et les molécules, mais a complètement échoué. Dans chaque cas, GEA a fourni la base des approximations de gradient généralisées (GGA) [30].

En général, tous les systèmes atomiques ou moléculaires réels sont hétérogènes, contrairement au cas d'un gaz d'électrons homogène. Le but de l'approximation de gradient généralisée (GGA) était d'améliorer le traitement d'énergie d'échange et de corrélation et, en principe, d'étudier ces systèmes. Cette approximation a une densité électronique avec une variation spatiale non uniforme. De plus, la fonction de GGA ne dépend que de la densité et de ses dérivées premières en un point donné \mathbf{r} , et non du volume de l'espace. Dans l'approximation GGA, la contribution de l'énergie d'échange à l'énergie totale du système peut être ajoutée de manière empilée à partir de chaque région du gaz hétérogène. En général, la fonction de l'énergie d'échange et de corrélation définie dans cette approximation est la suivante:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] \rho(r) dr \quad [31] \quad (\text{II-27})$$

3. La méthode des ondes planes

- La méthode des ondes planes augmentées

En 1937, J.C. Slater [32] a développé une nouvelle méthode (méthode d'onde plane augmentées -APW), dans laquelle il a introduit une approximation nommée muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Dans cette dernière, la maille unitaire est divisée en deux régions, la première est la région proche du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire qu'ils varient fortement, cette région est notée S constitué de sphères d'atomes de rayon r_s , le potentiel a une symétrie sphérique et les fonctions d'onde sont radiales, solution de l'équation radiale de Schrödinger. La deuxième région est la région interstitielle symbole I, où le potentiel est supposé constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes [17].

Région S: Des sphères appelées « Muffin-Tin » de rayon R_α qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome, à l'intérieur desquelles le potentiel est à symétrie sphérique [33].

Région I: Une région interstitielle, représentant l'espace vide entre les sphères MT (Muffin Tin), le potentiel est supposé constant, égal à sa valeur moyenne v_0 [33].

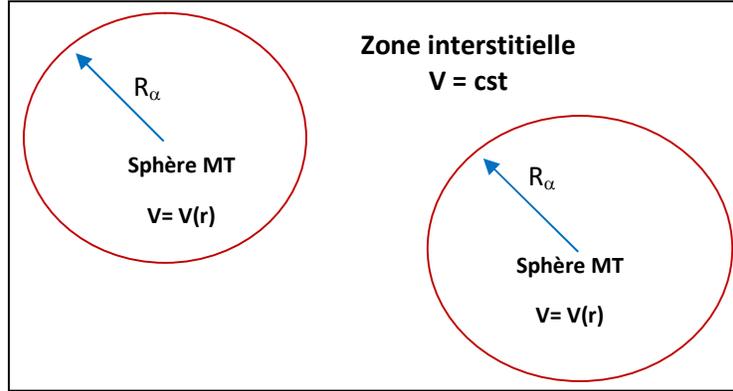


Figure II-2: Division de la cellule unitaire en deux régions, région des sphères MT et région interstitielle [33].

Le potentiel Muffin-Tin est défini comme suit:

$$V(r) = \begin{cases} V(r) & r > R_\alpha \\ constant & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-28})$$

Ainsi la fonction d'onde $\Psi(r)$ est de la forme:

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-29})$$

Avec:

Ω : Le volume de la cellule.

C_G, A_l : Les coefficients du développement harmonique sphériques

(r) : Les harmoniques sphériques.

G : Le vecteur de réseau réciproque dans la première zone du Brillouin.

K : Le vecteur d'onde.

A_{lm} : Sont des paramètres indéterminés.

- La méthode linéaire des ondes planes augmentées *LAPW*

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) a été proposée par Anderson Andersen en 1975 [34], correspond à une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW); elle fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à celui d'APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$, Y_m^l et de leurs dérivées.

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Par conséquent, les fonctions d'onde augmentées forment les fonctions fondamentales de la méthode LAPW [35]:

$$\psi_G^K(r) \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & (r > R_\alpha) \\ \sum_{l,m} [A_{l,m} U_r(r) + B_{l,m} \dot{U}_r(r)] Y_m^l(r) & (r < R_\alpha) \end{cases} \quad (\text{II-32})$$

Avec: $B_{l,m}$ sont des coefficients qui correspondent à la fonction $U_r(r)$.

4. Le code wien2K

Dans ce travail, nous avons utilisée la méthode FP-LAPW implémentée dans le code wien2K. Une version développée par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction des professeurs P.Blaha, K.Schawrz. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par C. Shell Script [36].

Dans les années suivantes des versions de mises à jour nettement améliorée de l'Unix de l'original code WIEN ont été développées WIEN 93, WIEN 95 et WIEN 97 (appelées, selon l'année de leur parution) [37].

Maintenant, une nouvelle version, WIEN2K, est disponible, qui est basée sur une autre base définie. Cette nouvelle version permet une amélioration significative, en termes de rapidité, d'universalité, de convivialité et de nouvelles fonctionnalités. WIEN2K est écrit en FORTRAN 90, il travaille en unités atomiques: les distances en Bohr ($1a_0 = 0,529177 \text{ \AA}$) et les énergies en Rydberg ($1\text{Ry} = 13,601468 \text{ eV}$) [37].

Il comprend plusieurs programmes indépendants qui effectuent des calculs de structures électroniques dans des solides basés sur la théorie de la fonction de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées à l'aide de ce code, où [36]:

- Les bandes d'énergies, la densité d'états et la surface de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spin.
- L'énergie totale, les forces atomiques.
- La polarisation des spins.
- Les propriétés optiques.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.

4.1. Algorithme du wien2k

Initialisation: pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin tin, les opérations de symétrie...etc. cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes [38]:

NN: donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin tin.

LSTAR: génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est-à-dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales.)

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

KGEN: génère une maille K dans la zone de Brillouin.

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

Un cycle self consistent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes:

LAPW0: génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1: calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).

LAPW2: calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE: calcule les états de cœur et les densités.

MIXER: mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

4.2. Calcul des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes [38]:

Optimise: Détermination de l'énergie totale en fonction du volume, puis le calcul des paramètres du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

Tetra: Calcul de la densité d'état totale et partielle.

Spaghetti: Calcul de la structure de bande en utilisant les valeurs propres générées par LAPW.

Optic: Calcul des propriétés optiques.

Xspec: Calcul des structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

Référence

- [1] K. Deramchi (2012), Etude théorique des facteurs électronique contrôlant la structure et la réactivité chimique de complexes organométallique, thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Alger.
- [2] A. Boudiaf (2021), étude *ab initio* du magnétisme dans les matériaux cristallins et détermination des moments magnétiques atomiques, Thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Alger.
- [3] T. Leininger & J. Toulouse (2014). Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger. L'Actualité Chimique, 382, 13-21.
- [4] R. Arar (2018), Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium NaXF_3 ($X=\text{Mg}, \text{Zn}$) par la méthode FP-LAPW, thèse de doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes.
- [5] Y. Zaoui (2020), Étude *ab initio* des propriétés magnétiques des structures tunnel magnétiques à base de MgO et des éléments de transition, thèse de doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes.
- [6] L. Castro (2012), Etude Théorique de la Structure et de la Réactivité de Complexes de Lanthanides et d'Actinides: Activation de petites Molécules, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, France.
- [7] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Approximation-de-Born-Oppenheimer.html>
- [8] S. Mazari (2019), Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de la famille des chalcogénures de calcium CaX ($X= \text{S}, \text{Se}$ et Te), mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf, M'sila.
- [9] A. Houari (2014), étude dans l'approche CPMD des propriétés de L'eau a basse température, Mémoire de magistère, Université Ahmed Benbella, Oran.
- [10] H.Bethe & R. Jackiw (2018). Intermediate quantum mechanics. CRC Press.
- [11] F. Belkharroubi (2016), Contribution à l'étude des propriétés structurales, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et électroniques des alliages à base de terre rare HoX ($X= \text{N}, \text{O}, \text{S}$ et Se) par la méthode du potentiel total des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), thèse de doctorat, Université Djillali Liabes,

- Sidi Bel-Abbes.
- [12] H. Zaari, (2015). Etude *ab initio* des propriétés optiques des matériaux: cas du ZnTe, CdFe₂O₄, MgB₂, thèse de doctorat, Université Mohammed V, Maroc.
- [13] https://uel.unisciel.fr/chimie/strucmic/strucmic_ch07/co/apprendre_ch07_04.html
- [14] http://uel.unisciel.fr/chimie/modelisationII/modelisationII_ch01/co/modmolII_ch01.html.
- [15] S. Benyettou (2016), Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider. Biskra.
- [16] S. Saada, Etude *ab initio* des propriétés physiques des composés binaires et ternaires à base de Scandium, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [17] A. Boudali (2011), étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques LaAlO₃ et XTiO₃ (X= Ca, Sr, Pb), Thèse de doctorat, université d'Oran.
- [18] A. Bettiche (2019), Calcul *ab initio* des propriétés structurales et élastiques du CuSc et CuPd, Mémoire de master, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi, Bordj Bou Arreridj.
- [19] M. Orio (2007), Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre, thèse de Doctorat, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, France.
- [20] N. Boudalia (2012), Etude *ab Initio* des propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de béryllium BeX (X = S, Se, Te), mémoire de magister, université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [21] M. Radjai (2020), Etude *ab initio* des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés de Zintl Ba₂P₇X (X = Cl; Br; I), thèse de doctorat, université Ferhat Abbas, Sétif.
- [22] A. Jaafar (2010), Etude théorique du lien entre structure électronique local et environnement structural et chimique dans les alliages et couches mince à bases de métaux de transition: application au système CoAu, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France.

- [23] A. Bahnes (2014), Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, mémoire de magister, université des sciences et de la technologie, Oran.
- [24] K. Beldjoudi (2010), Etude *ab initio* des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés XF_2 ($X=\text{Ca}, \text{Ba}$) sous pression hydrostatique, mémoire de magister, Université Ferhat Abbas, Sétif.
- [25] [Théorie de la fonctionnelle de la densité — Wikipédia \(wikipedia.org\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_de_la_fonctionnelle_de_la_densit%C3%A9)
- [26] Ch. Hajlaoui. Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofil semi-conducteurs III-V. Physique [physics]. INSA de Rennes, 2014. Français.
- [27] [Encyclopedia of Physical Science and Technology \(Third Edition\) 2003, Pages 487-506](#)
- [28] B. Houari (2013), Spectroscopie électronique et couplage spin-orbite de composés organométalliques, thèse de doctorat, l'université d'Oran et de Strasbourg.
- [29] M. Abdelatif (2010), étude théorique des propriétés physico-chimiques d'une série de molécules de type $[-\text{P}(\text{R}_2)=\text{N}-]_n$, possédant des effets d'optique non linéaire, Thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Alger.
- [30] I. Berrached (2020), Etude *ab initio* de l'ajout de l'azote dans les alliages base-Fe en volume et en surface: propriétés structurales, énergies de formation, préférences de sites. Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Alger.
- [31] M. TAG (2017), Etude et modélisation de l'anisotropie des pérovskites et des nanoparticules magnétiques, thèse de doctorat, université Badji Mokhtar, Annaba.
- [32] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846.
- [33] D. Amari (2021), Etude *ab initio* des propriétés structurales électroniques et magnétiques des alliages Heusler à base de zirconium, thèse de doctorat, Université Dr. Moulay Tahar, Saida.
- [34] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060.

- [35] A. Djefal (2018), Structure électronique des matériaux ferromagnétiques de type pérovskite double: Étude par la technique DFT+U. Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbas.
- [36] L. Blaha (2021), Etude *ab Initio* Des Propriétés Structurales, Electroniques, Elastiques Et Thermoélectriques Des Matériaux Magnétiques: Cas Du Composé $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$, thèse de doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbas.
- [37] N. Hebbour (2010), Etude *ab initio* des propriétés physiques des pérovskites a haute primitivité diélectrique, Mémoire de magister, Université des sciences et de la technologie Mouhamed Boudiaf, Oran.
- [38] S. Fnides (2012), Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composes: Li_2S , Li_2Se et Li_2Te , Mémoire de magister, Université 8 mai 1945, Guelma.



*Chapitre III: résultats et
discussion*

I- Introduction

La détermination de la structure de tout matériau et de sa stabilité représente le point de départ pour obtenir plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier d'un point de vue microscopique, afin d'obtenir des caractérisations détaillées à savoir les propriétés électroniques, élastiques, et optiques, etc. Pour un cristal réel, les informations structurales très précises peuvent être obtenues par mesure d'expériences de diffraction des rayons X ou des neutrons.

De point de vue théorique, l'énergie de l'état fondamental (la structure la plus stable) peut être déterminée en calculant l'énergie totale des différentes structures possibles. Les calculs dites *ab initio* montrent que l'énergie totale des solides de différentes structures peut être calculée avec précision en utilisant la méthodologie DFT-PF-LAPW-GGA [1].

De plus, comprendre comment les solides se comportent sous haute pression nécessite de rationaliser comment et pourquoi la matière se comprime sous pression externe [2].

Il est clair que la compressibilité macroscopique des cristaux est déterminée par ces liaisons chimiques et ces électrons de valence, et ainsi il a été prouvé qu'il existe une corrélation systématique et quantitative, en terme de chimie quantique, entre le calcul des propriétés électroniques, thermiques et optiques [2].

Les oxydes $RFeO_3$ ($R =$ terres rares) y compris les pérovskites, sont la vaste classe de composés qui se distinguent par la variété des compositions chimiques et de leurs structures et s'appliquent activement dans la science et la technologie. Les pérovskites d'orthoferrite de terres rares ($RFeO_3$) ont été découvertes dans les années 1940 [3]. Cette famille de matériaux cristallise dans un système orthorhombique [4]. Dans cette structure, les ions de Fe sont coordonnés à six anions d'oxygène, résultant en octaèdre avec l'ion de fer qui se situe au centre. L'espèce cationique R se situe dans la zone interstitielle entre les structures octaédriques et est coordonnée par 12 anions d'oxygène. Un aspect intéressant des orthoferrites $RFeO_3$, il s'agit des variations dans les interactions $R-O$ et $Fe-O$ qui peuvent être observées avec des variations de la taille des ions R ainsi qu'une distorsion de l'octaèdre d'oxygène, qui affecte finalement la température de Néel antiferromagnétique. La température de transition antiferromagnétique diminue avec la diminution de r_R^{3+} . Où $LaFeO_3$ possède une température de Néel de 740K, la plus haute de la famille des ortho ferrites [5].

L'une des caractéristiques de RFeO_3 est la présence de deux sous-systèmes magnétiques: l'un c'est les ions de terres rares et l'autre est les ions de fer. Ces matériaux suscitent l'intérêt depuis années 1950 en raison de leurs nouvelles propriétés magnétiques et magnéto-optiques et font toujours l'objet d'intérêt de recherche visant à comprendre les propriétés des sous-systèmes magnétiques et comment l'interaction entre eux dépend de paramètres externes tels que la température, la pression, le champ magnétique et électrique, etc...[6].

Geller et al, ont décrit l'oxyde YFeO_3 pour la première fois en 1956. Ce composé a une distorsion d'une structure pérovskite composée de trois types d'atomes correspondant à la formule ABO_3 . La pérovskite idéale a une structure cristalline cubique mais en raison d'une différence de rayon, 1,26 et 0,893 Å pour le fer et l'yttrium respectivement, le YFeO_3 se cristallise selon la structure orthorhombique [7]. Le YFeO_3 pur est un semi-conducteur indirect de type p avec une bande interdite de 2,58 eV [8]. Les matériaux à base d'orthoferrite d'yttrium sont activement appliqués dans les domaines des capteurs de gaz, les domaines spintroniques et de la catalyse hétérogène, ils sont optiquement actifs et possèdent la mobilité de paroi de domaine la plus élevée parmi les orthoferrites de terres rares. De plus, la conjugaison de l'ordre magnétique et ferroélectrique dans YFeO_3 permet de considérer ce composé comme la base de matériaux multi-ferroïques, prometteurs pour une application en microélectronique [9].

Dans ce chapitre, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde YFeO_3 dans la structure pérovskite orthorhombique [10], sont examinées en utilisant la méthode de l'onde plane linéarisées augmentée (FP-LAPW) intégrale dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implantés dans le code Wien2k, en utilisant les approximations suivant « GGA et GGA+mBJ » pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation.

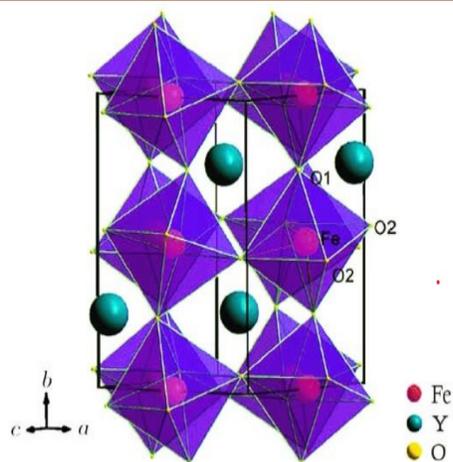


Figure III- 1: Structure cristalline du composé pérovskite $YFeO_3$ [11].

II- Détail de calcul

Dans cette étude, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de pérovskite orthorhombique $YFeO_3$ sont calculées en résolvant les équations de Kohn-Sham [12] de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [13,12]. Les calculs de base ont été réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [14], implémentée dans le code Wien2k [15]. Nous employons l'approximation de gradient généralisée (GGA) développée par Perdew-Berk et Ernzerhof (PBE) [16] pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation, ainsi avons également utilisé l'approche dite « Potentielle modifiée de Becke-Johnson TB-mBJ » [17], cette approche est conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions: (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (sphères Muffin-tin) de rayon R_{MT} , (ii) la région interstitielle.

La première étape dans ce genre de calculs 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). Les valeurs de R_{MT} que nous avons utilisées dans notre travail pour la pérovskite $YFeO_3$ sont : 1.6, 1.8 et 2.1 pour le O, Fe et Y, respectivement.

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

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

3- Le paramètre $R_{K_{\max}} = R_{MT}^{min} * K_{\max}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où R_{MT}^{min} est le plus petit rayon Muffin-tin donné en unités atomiques (u.a) et K_{\max} représente la norme la plus grande des vecteurs d'onde utilisés pour le développement des ondes planes (l'énergie de cut-off).

Tableau III-1: les Configurations électroniques et rayons R_{MT} des atomes Y, Fe, O.

Atome	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique	R_{MT} (bohr)
Y	39	[Kr] ₃₆ / 4d ¹ 5s ²	2,1
Fe	26	[Ar] ₁₈ / 3d ⁶ 4s ²	1,8
O	8	[He] ₂ / 2s ² 2p ⁴	1,6

- **Test de convergence**

Dans ce type de calcul, pour que le effectue bien les calculs et que les résultats aient une bonne précision, les deux paramètres $R_{K_{\max}}$ et K_{pt} doivent être soumis à des tests de convergence ($E = f(k_{pt})$ et $E = f(R_{K_{\max}})$) donc les spécifier soigneusement assure la convergence de l'énergie totale du système avec une plus grande précision.

Test 1: Nous fixons la valeur de $R_{K_{\max}}$ à 6,00 et nous modifions les valeurs du k_{pt} entre 18 et 196, et pour chacun d'eux nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe $E = f(k_{pt})$ présentée dans La figure III-2 montre la variation d'énergie en fonction des valeurs du nombre des points k.

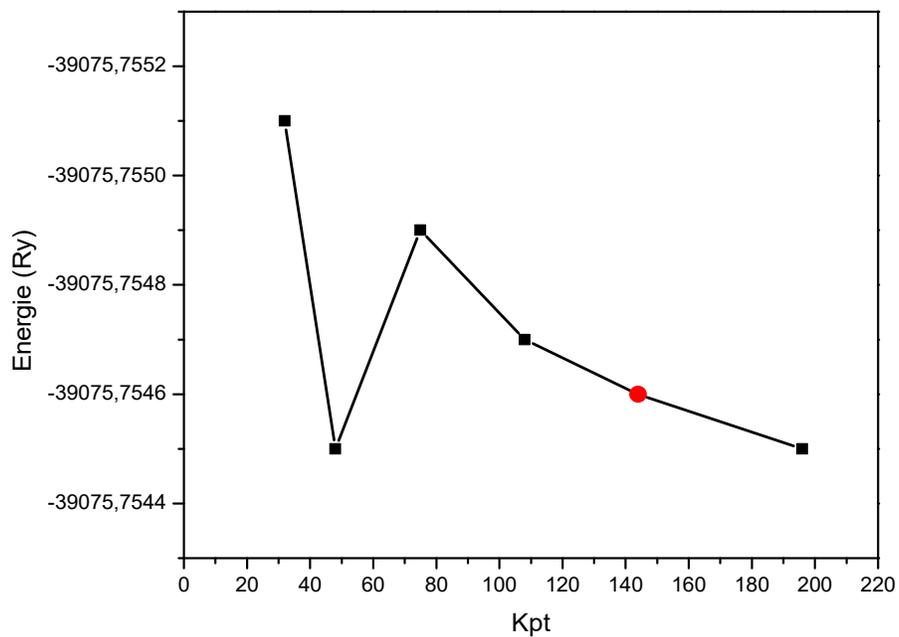
Test 2: Après avoir déterminé le nombre des points k, on fixe nK_{pt} à la valeur 144 et on change le $R_{K_{\max}}$ de 5,5 à 8,00, et pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace $E = f(R_{K_{\max}})$ courbe est illustrée sur la Figure III-3.

Tableau III-2: L'étude de convergence de E vs nK_{pt} ($R_{K_{\max}}=6$).

$n K_{pt}$		E (Ry)
6 4 6	18	-39075,7687
7 4 7	32	-39075,7551
8 5 8	48	-39075,7545
10 6 10	75	-39075,7549
11 6 11	108	-39075,7547
12 7 12	144	-39075,7546
13 7 13	196	-39075,7545

Tableau III-3: L'étude de convergence de E vs (nkpt= 144).

R_{kmax}	E (Ry)
5,5	-39075,2476
6	-39075,749
6,5	-39075,977
7	-39076,076
7,5	-39076,1198
8	-39076,1394

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

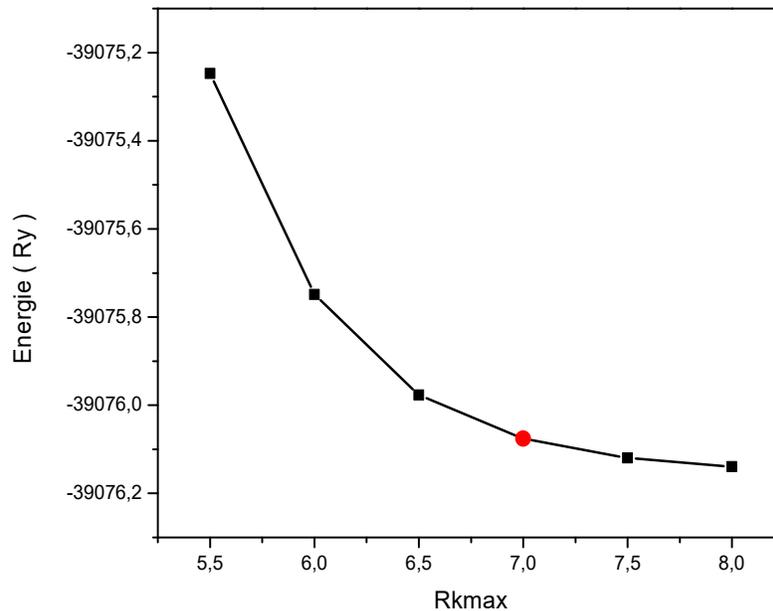


Figure III-3: Etude de la convergence de l'énergie en fonction de R^*K_{max} ($R_{K_{max}}$).

D'après les résultats présentés dans les tableaux III-2 et III-3 et figures III-2 et III-3, nous pouvons choisir les valeurs des paramètres $RK_{max} = 7$ et $kpt = 144$, pour le calcul des différentes propriétés de notre matériau.

III- Résultats et discussion

1- Etude structurale de l'oxyde $YFeO_3$

L'étude de la structure c'est la première étape importante dans le calcul *ab initio*, puis la connaissance des paramètres de maille et des positions atomiques optimales, nous donne accès à d'autres propriétés électroniques et magnétiques. Nos calculs sont effectués selon la méthode FP-LAPW avec une approximation GGA.

La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales (les paramètres de maille, le volume, les rapports c/a et b/a , et les positions atomiques) est une mesure d'évaluation de:

- L'énergie totale du système en fonction du volume (rapports c/a et b/a constants),
- L'énergie totale du système en fonction des rapports c/a (à volume et b/a constants),
- L'énergie totale du système par le rapport b/a (à volume et c/a constants).

Enfin, et afin d'obtenir une structure stable pour notre composé, on doit faire une relaxation de la structure pour minimiser les forces qui exercent sur les différents atomes dans la structure optimisée, et comme résultat nous aurons les positions atomiques optimales.

La variation de l'énergie en fonction du volume conduit à l'équation d'état de Murnaghan [18], qui est donnée par l'expression:

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

E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume V_0 .

V_0 : 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 de calculer le module de compressibilité, sa dérivée B' et la variation de pression par rapport au volume. Les courbes de variation d'énergie en fonction de volume, rapport c/a et b/a , sont représentés sur les figures III-5, III-6 et III-7.

Les résultats de ces opérations d'optimisation: les paramètres de maille, les positions atomiques optimales calculées sont regroupées avec les valeurs expérimentales dans les tableaux III-4 et III-5.

Tableau III-4: Paramètres de maille (\AA), les rapports c/a et b/a , le volume V (\AA^3) et le module de compressibilité B (GPa) expérimentaux et calculés.

YFeO ₃	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	c/a	b/a	V (\AA^3)	B (GPa)
Expérimentale [19]	5,595	7,605	5,282	0,944	1,359	224,748	/
Expérimentale [20]	5,591	7,603	5,280	0,944	1,359	224,512	/
Théorique	5,633	7,599	5,278	0,937	1,349	225,966	145,63
Autres études [21]	5,75	7,65	5,37	0,933	1,330	236,212	197,14

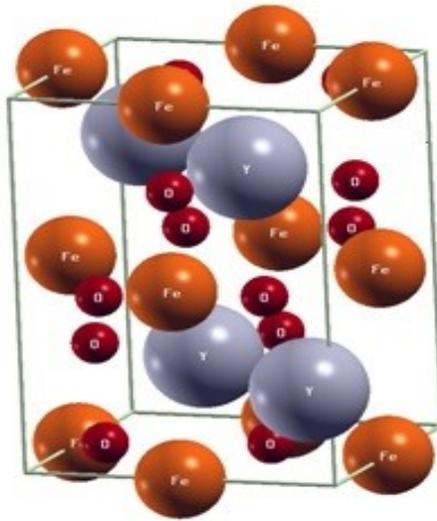
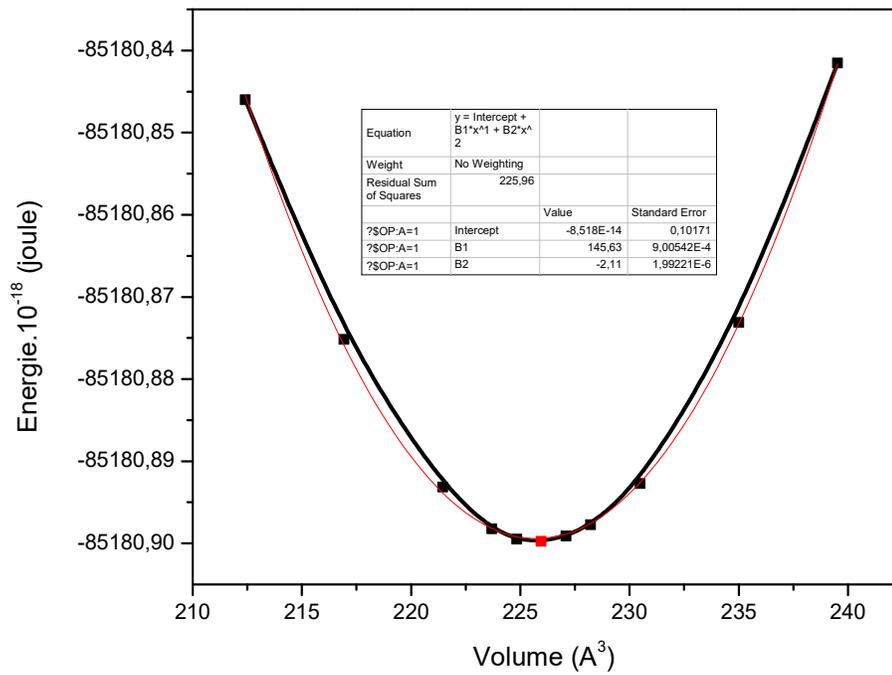
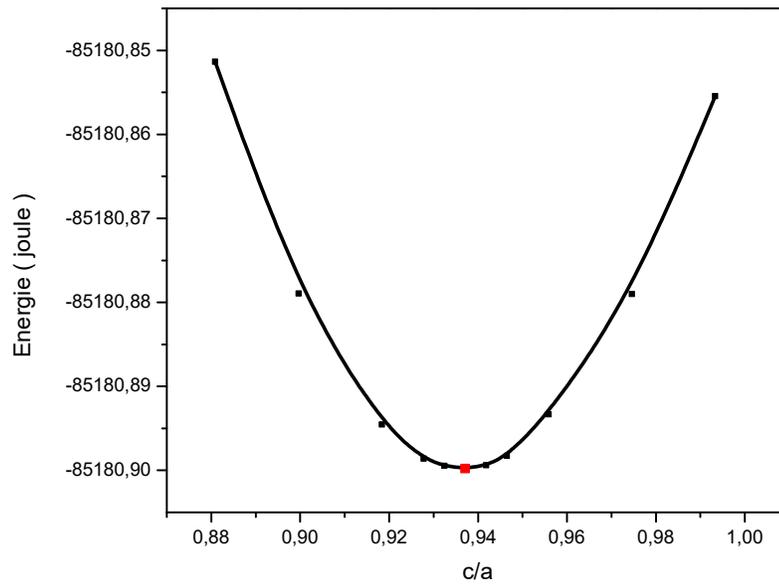


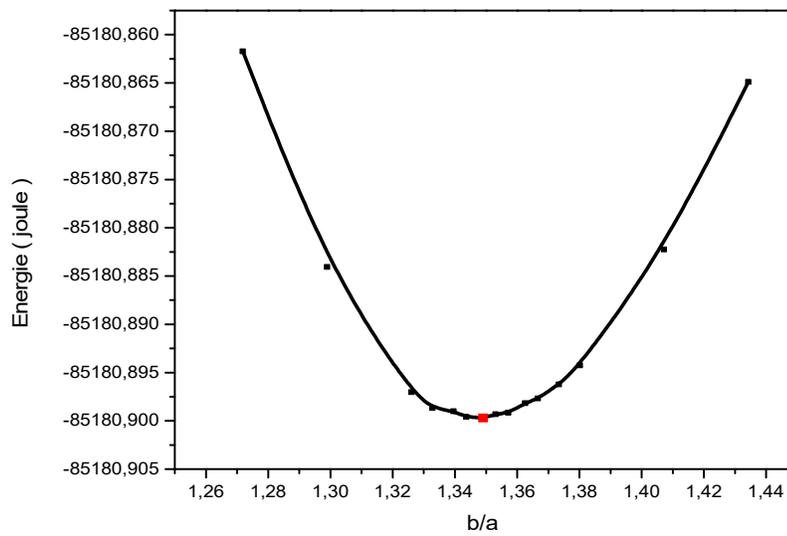
Figure III-4: La structure optimisée de l'oxyde ortho-YFeO₃.



FigureIII-5: La variation de l'énergie totale en fonction du volume.



FigureIII-6: La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a.



FigureIII-7: La variation de l'énergie totale en fonction du rapport b/a.

Tableau III-5: Positions atomiques expérimentales et calculées.

Atomes	Expérimentales[20]			théorique		
	x	Y	Z	x	y	z
Y	0.068	0.25	0.979	0.076	0.75	0.020
Fe	0,000	0,000	0.50	0,000	0,000	0.50
O1	0.440	0.25	0.107	0.192	0.053	0.800
O2	0.684	-0.060	0.288	0.030	0.25	0.395

Les résultats regroupés dans le tableau III.4 montrent que les paramètres de maille a, b et c sont surestimés par rapport aux données expérimentales de 0,042, 0,004 et 0,002 respectivement, le rapport b/a de 0,01 et le rapport c/a de 0,007, et le volume unitaire à l'équilibre est supérieure de 0,64 % par rapport au volume expérimental, ces résultats sont compatibles aux tendances générales du calcul GGA qui surestime le volume de la maille à l'équilibre [22].

Le module de compressibilité de l'oxyde YFeO_3 calculé en utilisant l'équation d'état de Murnaghan est de 145,63 GPa, cette petite valeur indique que le YFeO_3 est facile à compresser. Cette valeur est très proche avec les résultats obtenus dans autres études, à titre d'exemple pour l'ortho YAlO_3 , (150 GPa)[23], et pour ortho- SrTiO_3 et SrZrO_3 (150 GPa) [24].

1- Propriétés électroniques et magnétiques

La plupart des différentes propriétés des matériaux sont directement liées aux propriétés électroniques. L'étude de propriétés électroniques reste importante, elle permet la compréhension complète de la nature du matériau et de son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteurs) ainsi que la nature des liaisons entre les atomes qui composent solide.

a- Structure de bande

Dans un cristal, une bande d'énergie électronique résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. Les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti-liantes forment la bande de conduction. Ces deux sont séparées par une bande d'énergie interdite dite « gap » de largeur E_g . Ce dernier est défini la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et le bande de conduction inférieure. La structure de bandes est essentielle pour l'étude des propriétés électroniques. 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 la

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.

Les cristaux sont classifiés en métaux, semi-conducteurs et isolants. Dans les semi-conducteurs en peut distinguer deux types de gap :

- **Gap direct:** Si le maximum de bande de valence et le minimum de bande de conduction sont situé a la même vecteur d'onde dans la zone de Brillouin.
- **Gap indirect:** Si le maximum de bande de valence et le minimum de band conduction sont situé aux vecteurs d'onde différents dans la zone de Brillouin.

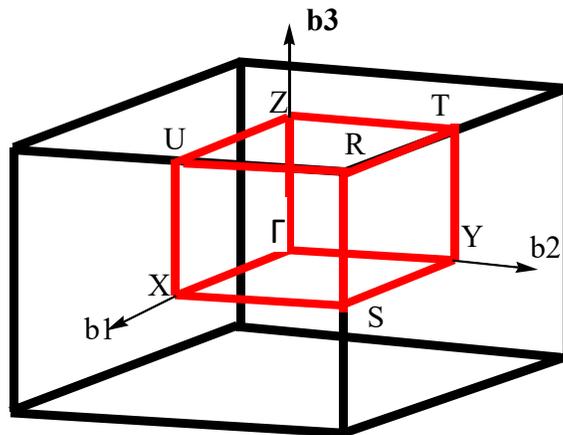


Figure III-8: Zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique suivant les points-k de haute symétrie Γ -X-S-Y-A-Z-U-R-T-Z.

Tableau III- 6: Zone de Brillouin pour la structure orthorhombique [25].

x b1	x b2	x b3	Point	x b1	x b2	x b3	Point
0	0	0	Γ	0,5	0	0,5	U
0,5	0,5	0,5	R	0,5	0	0	X
0,5	0,5	0	S	0	0,5	0	Y
0	0,5	0,5	T	0	0	0,5	Z

La figure III-8 montre la zone de Brillouin associée à la structure orthorhombique [25], avec des points de haute symétrie (Γ -X-S-Y-A-Z-U-R-T-Z) utilisés dans les calculs de la structure de bande effectués dans cette étude. Les calculs de structure de bande du composé $YFeO_3$ ont été

effectués dans des directions hautement symétriques dans la première région de Brillouin liée à la structure orthorhombique, calculées à 0 GPa avec des paramètres de réseau optimisés en utilisant deux approximations GGA et GGA+mBJ, pour le spin up et spin down. Les différentes structures de bande calculées dans notre travail sont illustrées dans les figures suivantes:

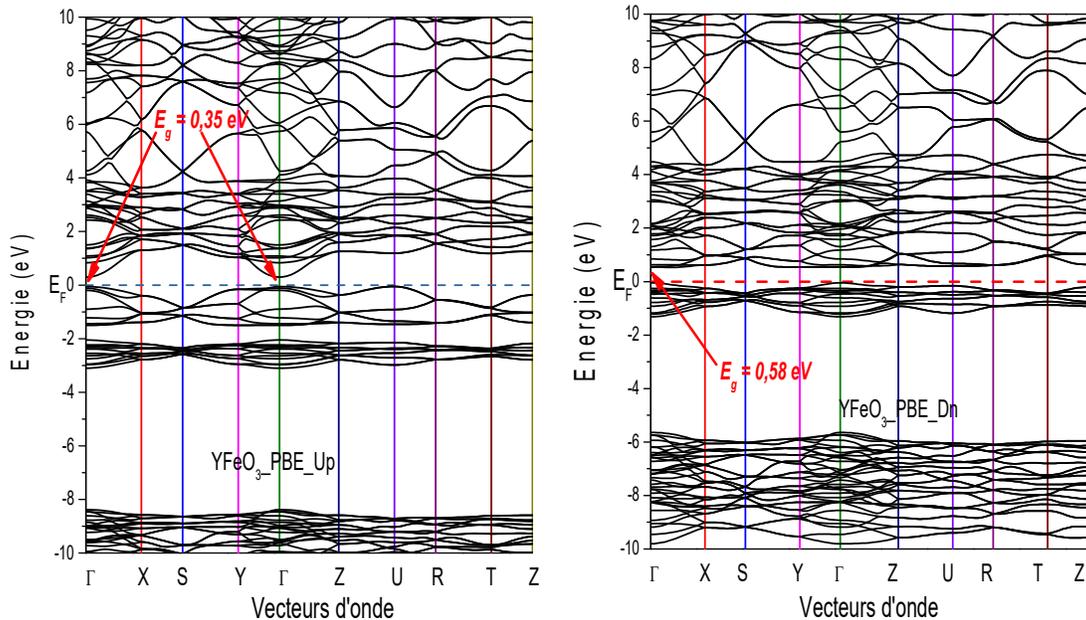


Figure III-9: Structure de bande calculée de $YFeO_3$ en utilisant GGA-PBE.

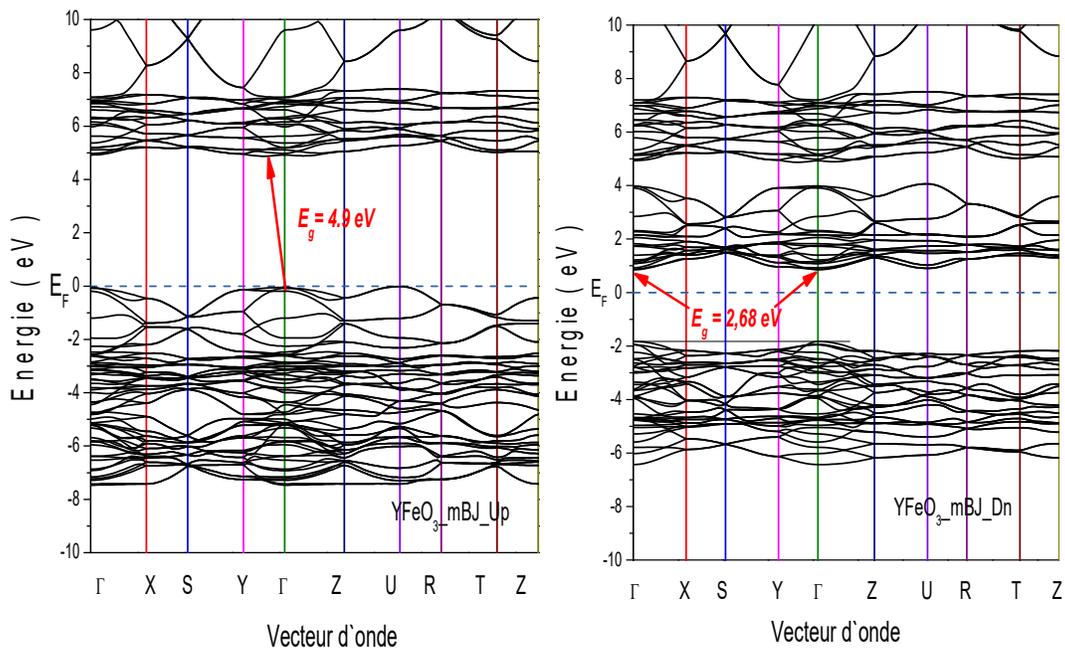


Figure III-10: Structure de bande calculée de $YFeO_3$ en utilisant GGA+mBJ.

La structure de bande calculée en utilisant l'approximation GGA (figure III-9), on remarque l'apparition d'un très faible intervalle énergétique autour du niveau de fermi, le haut de la bande de valence (VB) et le bas de la bande de conduction (CB) sont situés au point Γ , ce qui indique que le YFeO_3 a une bande interdite directe de 0,35 eV. Pour le spin down, on remarque que le YFeO_3 a une bande interdite indirecte de $E_g = 0,58$ eV située entre le point Γ (BV) et les points Γ et X (BC), ce qui indique que notre matériau a un caractère semi-conducteur.

L'utilisation de l'approche TB-mBJ a pour avoir une estimation correcte de la bande interdite qui est généralement sous-estimée par la GGA en raison de sa forme simple qui n'est pas suffisamment flexible pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation[26]. Premièrement, on remarque l'apparition d'une zone interdite autour du niveau de fermi, où pour le spin up, le haut de la bande de valence (BV) est situé au point Γ et le bas de la bande de conduction (BC) est situé entre les points Y et Γ . ce qui indique que le YFeO_3 a une bande interdite indirecte de $E_g = 4,90$ eV. Pour le spin down, on remarque que la bande interdite directe est d'environ 2,68 et elle se situe au point Γ , ce qui indique que notre matériau a un caractère semi-conducteur.

Tableau III-7: Energies des bandes interdites en eV.

Spin	Energie de gap (eV)		
	GGA-PBE	GGA+mBJ	Expérimentale [8]
Up	0,35 (Gap direct : $\Gamma \rightarrow \Gamma$)	4,90 (Gap indirect : $\Gamma \rightarrow Y\Gamma$)	2,58
Dn	0,58 (Gap indirect : $\Gamma \rightarrow \Gamma X$)	2,68 (Gap direct : $\Gamma \rightarrow \Gamma$)	

- Effet de pression sur l'énergie du gap

Dans cette conception la structure de bande ne relève pas seulement les propriétés électroniques et physiques mais elle joue un rôle essentiel dans les dispositifs électroniques. En effectuant les calculs FP-LAPW pour étudiée la variation de l'énergie de gap en fonction de pression hydrostatique (volume) appliquées sur le composé considéré en utilisant l'approximation GGA+mBJ. Pour cela nous avons varié le volume de la maille unitaire selon les pourcentages

suivantes: 0%, -1%, -2%, -4%, -6%, -8% qui présentent les valeurs 225,9 ; 223,7 ; 221,4 ; 216,9 ; 212,4 et 207,8 en (\AA^3) respectivement à partir de volume optimal obtenu (225,9667 \AA^3). Nous avons obtenu des valeurs de E_g variant entre 4.74 et 4.92 eV.

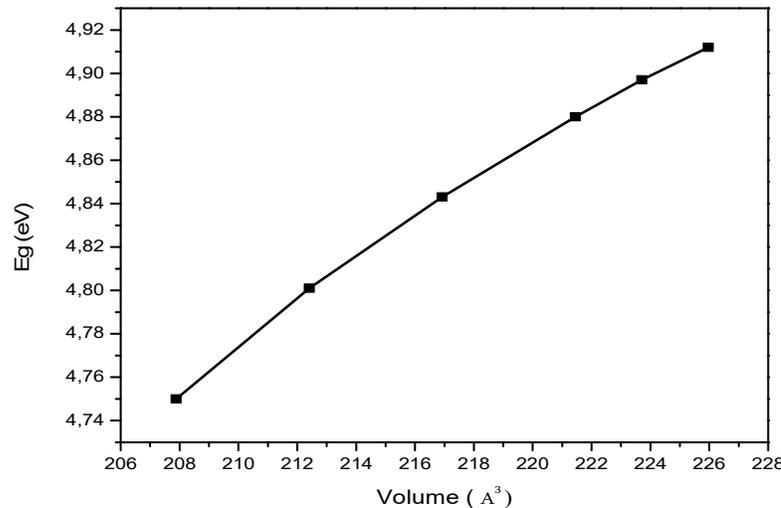


Figure III-11: La variation d'énergie de gap en fonction du volume.

Dans la figure III-11 on observe clairement que le gap énergétique augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de volume, et inversement avec la pression ce qui montre un élargissement de bande de valence (BV) et bande de conduction (BC), pour cela le gap change de nature sous l'effet d'une pression appliquée, suggérant un comportement électromécanique pour l'oxyde YFeO_3 .

b- Densité d'états électroniques DOS

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes, Il peut être considéré comme un moyen de déchiffrement. Il nous permet de déterminer les spectres de densité totale et partielle des états nous permet de:

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

A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS), on peut déterminer le caractère prédominant de chaque région. En tenant compte de la polarisation de spin (les spins up et

down), les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de la phase ferromagnétique sont calculées à leurs états d'équilibre par l'approximations GGA+mBJ. Les résultats projetés entre -7 et 7 eV sont illustrés dans la figure III-12. L'énergie du niveau de Fermi (E_F) est indiquée par une ligne verticale discontinue située à 0.0 eV ($E_F = 0.0$ eV).

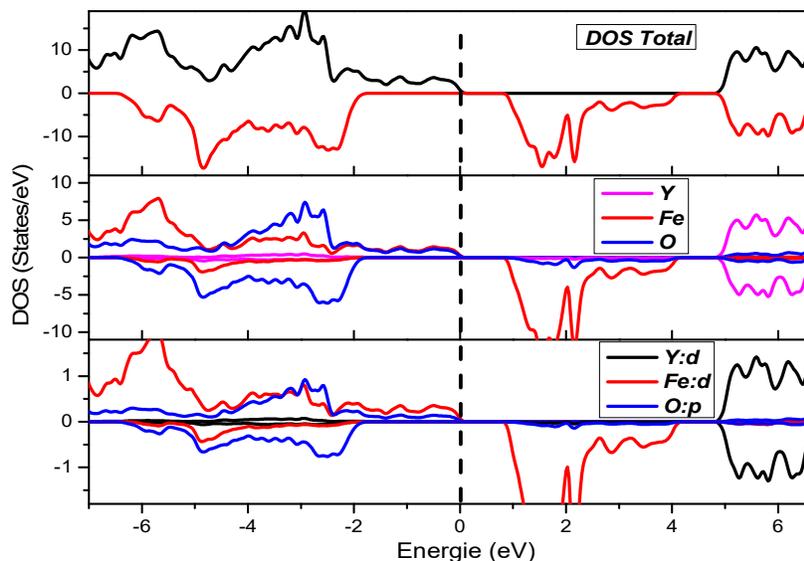


Figure III-12: Densité d'états Totale et Partielle des états de $YFeO_3$ calculée par GGA+mBJ.

D'après la figure III-12, la principale observation c'est que nous pouvons voir clairement le comportement magnétique dans la densité d'état totale de notre matériau. En effet, les états de spin-up et spin-down ne sont pas symétriques, donc le moment magnétique de l'oxyde $YFeO_3$ est non nul. Ce moment magnétique est principalement due à l'atome de Fer. En plus, il y'a aucune différence observée dans la forme de la densité partiel de l'atome d'yttrium pour le spin up et le spin down, confirmant le comportement non magnétique de l'atome d'yttrium.

En plus, une autre principale observation, c'est la présence d'un écart près du niveau de Fermi E_F (pris comme référence d'énergie) qui confirme le caractère semi-conducteur attendu de notre matériau [8].

En outre, cette figure illustre les densités d'état totales et partielles calculées pour $YFeO_3$ pour l'intervalle énergétique entre -7 et 7 eV. On marque la présence d'un intervalle énergétique vide dans le spin up du dos totale, ce qui confirme notre résultat précédente trouvée

dans la structure de bande, la bande de valence s'étend de -7 à 0 eV, étant dominée par les états 2p(O) avec une forte contribution des états 3d (Fe). Les états 2p (O) sont principalement distribués sur une gamme d'énergie allant de 0 eV à -7 eV. L'interaction entre 3d (Fe) et 2p (O) sous le niveau de Fermi montre la formation de liaisons Fe – O de double caractère covalent / ionique.

En revanche, les états 4d (Y) sont situés dans la bande de conduction (au-dessus de 5 eV), ce qui pourrait être dû à la perte de charge de 4d (Y) vers les états anioniques [2p (O)]. Cette interaction entre les états cationiques et anioniques au-dessus du niveau de Fermi montre la formation de liaisons Y – O à fort caractère ionique.

c- Densité électronique

Pour expliquer et donner une bonne description de la nature des liaisons dans le matériau étudié $YFeO_3$, nous avons calculé la densité de charge de notre matériau. Les cartes de densité de charge serviront 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 différentes liaisons. La densité de charge électronique est définie comme étant la probabilité de trouver un électron de charge «e» dans une certaine région de l'espace.

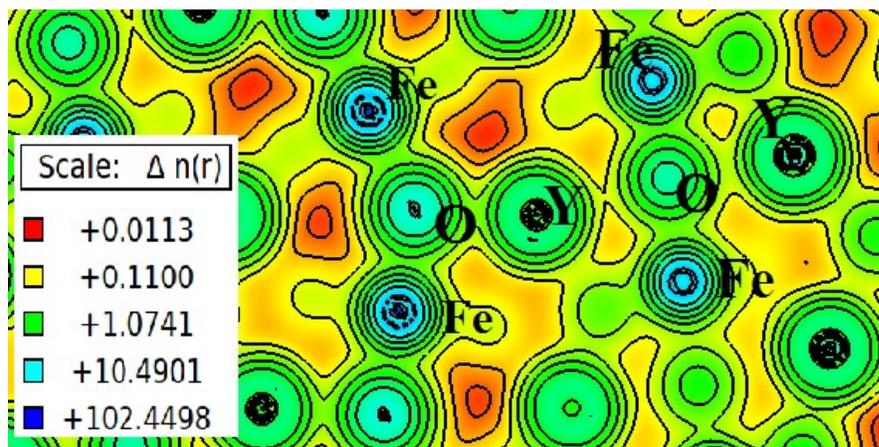


Figure III.13: La densité de charge de l'oxyde $YFeO_3$.

La figure III.13 présente la distribution (contour) de charge le long d'un plan aléatoire contenant le maximum des atomes Y, Fe et O dans la configuration ferromagnétique en utilisant le programme XCrysdn [27]. Nous pouvons remarquer la forte répartition de charge autour des atomes de Fe, Y et l'atome O ce qui montre le caractère covalent des différentes

liaisons Y-O et Fe-O. A signaler la présence du caractère ionique surtout pour la liaison Y-O, cela est due à la grande différence entre l'électronégativité des deux atomes Y et O.

d- Propriétés magnétiques

La structure optimisée de la phase ferromagnétique a été analysée pour déterminer les propriétés magnétiques de $YFeO_3$, le moment magnétique total et partiel de $YFeO_3$ ont été obtenus avec GGA+mBJ. Le moment magnétique dans les matériaux résulte de la somme des moments partiels des différents éléments et du moment de la zone interstitiel. Le moment magnétique total obtenu a une valeur de 15,464 indiquée dans le tableau III.8.

Le magnétisme dans ce composé est principalement dû à l'élément Fe car il est le principal contributeur au moment total. La valeur du moment partiel de Fe est 3,176 μB .

Tableau III-8: Le moment magnétique total et partiel (μB) de $YFeO_3$.

	Zone interstitielle	M_Y	M_{Fe}	M_O	Moment total
Par formule	/	0,010	3,176	0,134	3,590
Par Maille	1,101	0,041	12,706	0,538	15,464

- Effet de pression sur le moment magnétique

Pour étudier l'effet de la pression sur le moment magnétique de notre matériau en phase ferromagnétique, nous avons effectué des calculs FP-LAPW sur différents volumes (pressions) et calculé les moments magnétiques correspondants en utilisant l'approximation GGA+mBJ. Figure III-14, montrant la variation du moment par rapport au volume, on note que la variation du moment magnétique est proportionnelle au volume et opposée à la pression, traduisant la présence d'une réponse magnétique du notre matériau pour une pression appliquée.

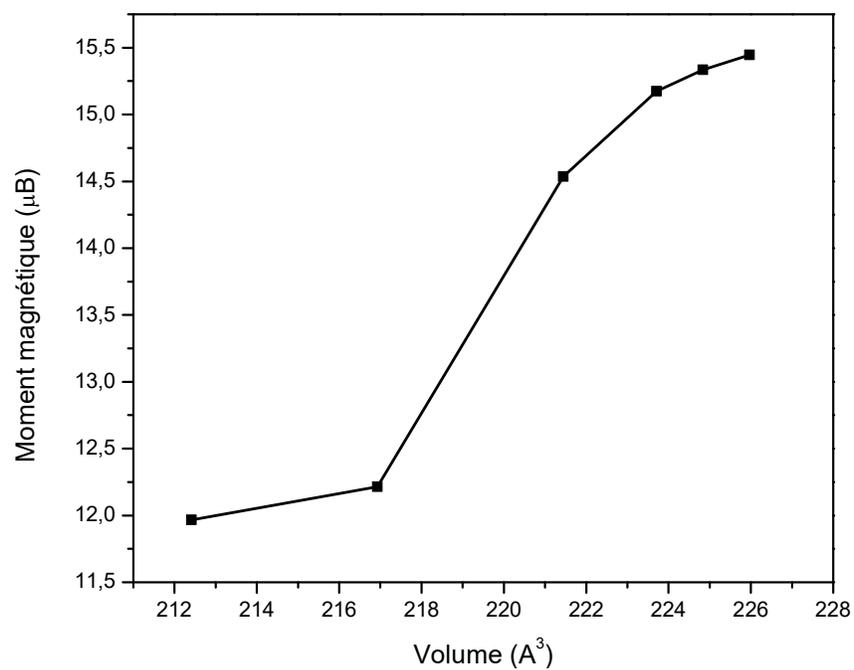
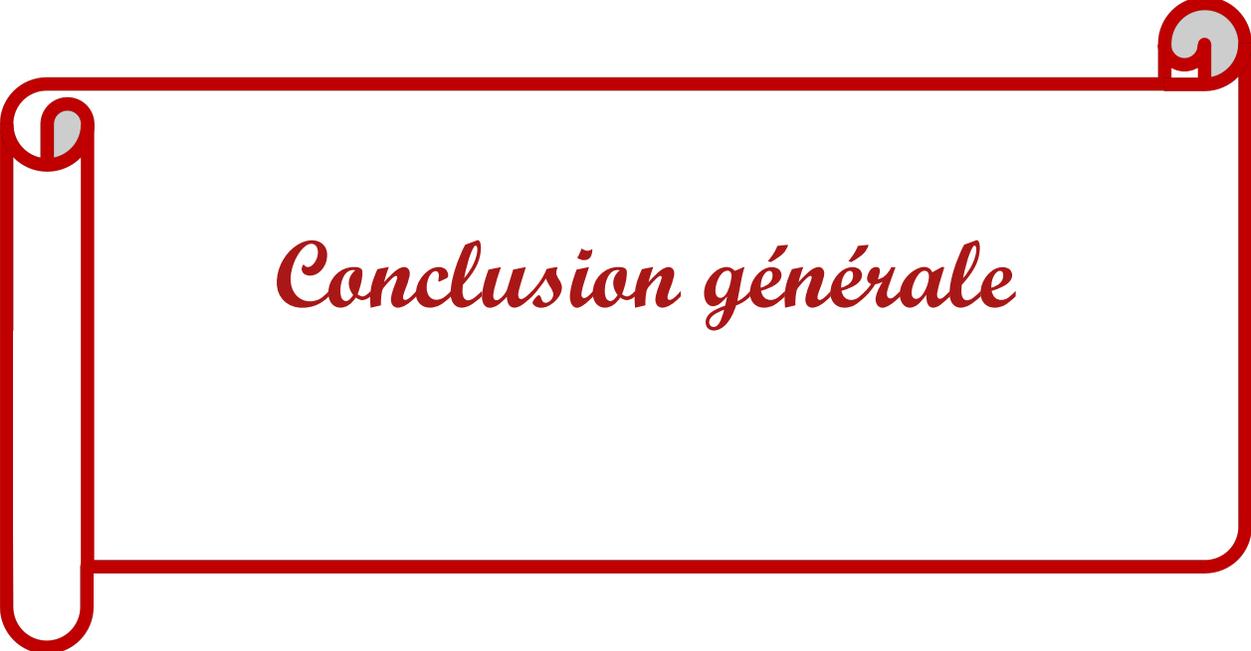


Figure III-14: La variation du moment en fonction du volume.

Références

- [1] A. Chadli, B. Lagoun, L.Aissani, S. Khenchoul, I. Chadli, R. Makhloufi, & E. Hlil (2021), *Journal of Electronic Materials*, 50(2), 657-663.
- [2] R. Arar (2018), Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium NaXF_3 ($X=\text{Mg, Zn}$) par la méthode FP-LAPW, thèse de doctorat, université d'Alger, Sidi Bel Abbès.
- [3] A.Sasani, (2021). First and second principles study of magnetic and multiferroic properties of rare-earth orthoferrites, thèse de doctorat, Université de Liège, Belgique.
- [4] A. Wu, H. Shen, J. Xu, L. Jiang, L. Luo, S. Yuan, & H. Zhang (2011). Preparation and magnetic properties of RFeO_3 nanocrystalline powders. *Journal of sol-gel science and technology*, 59(1), 158-163.
- [5] A. Azzouz (2019), Etude des propriétés électroniques et magnétiques des pérovskites PrFeO_3 et PrMnO_3 et leur composé $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, mémoire de master. Université Abou Bekr Belkaid. Tlemcen .
- [6] K. Bamzai, & M. Bhat (2014). Electrical and magnetic properties of some rare earth orthoferrites (RFeO_3 where $R = \text{Y, Ho, Er}$) systems. *Integrated Ferroelectrics*, 158(1), 108-122.
- [7] F. Stevens (2016), Coating of crystallized Yttrium Orthoferrite (o-YFeO_3) by wet deposition methods, thèse de doctorat, université de Liège, Belgique.
- [8] M. Markova-Velichkova, T. Lazarova, V. Tumbalev, G. Ivanov, D. Kovacheva, P. Stefanov & A. Naydenov, (2013). Complete oxidation of hydrocarbons on YFeO_3 and LaFeO_3 catalysts. *Chemical engineering journal*, 231, 236-244.
- [9] V. Popkov, O. Almjashava, A. Semenova, D. Kellerman, V. Nevedomskiy, & V. Gusarov (2017). Magnetic properties of YFeO_3 nanocrystals obtained by different soft-chemical methods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(10), 7163-7170.
- [10] P. Bharadwaj, S. Kundu, S. Kollipara & K. Varma (2019). Structural, optical and magnetic properties of Sm^{3+} doped yttrium orthoferrite (YFeO_3) obtained by sol-gel synthesis route. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(3), 035810.
- [11] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [12] Z. Lazarević, C. Jovalekić, M. Gilic, V. Ivanovski, A. Umićević, D. Sekulić & N. Romčević (2017). Yttrium orthoferrite powder obtained by the mechanochemical synthesis. *Science of Sintering*, 49(3), 277-284.
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B 864 (1964).
- [14] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B : Condens. Matter*, 12, 3060, (1975).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Comput. Phys. Commun.* 147, 71, (2006).
- [16] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Lett.* 77, 3865 (1980)

- [17] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B33, B34, 8822, (1986).
- [18] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 30, 244, (1944).
- [19] Mingyu Shang. Multiferroicity in the YFeO₃ crystal. 22 August 2019.
- [20] P.V. Coutinho, F. Cunha, PetrucioBarrozo. Structural, vibrational and magnetic properties of the orthoferrites LaFeO₃ and YFeO₃: A comparative study. Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, Rod. MarechalRondon, s/n, 49100-000, São Cristóvão, SE, Brazil.
- [21] T.Shen, , Y.Feng, , C.Hu, , H.Dai, , M.Song, , W. Yang &X. Wie (2016). First principles calculations of structural and mechanical properties of YFeO₃. Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 10(March-April 2016), 268-272.
- [22] B. Lagoun, T. Bentría, and B. Bentría, Comput. Mater. Sci.68, 379 (2013).
- [23] T.Shen, Y. Feng,C. Hu,H. Dai,M. Song,W. Yang&X. Wei (2016). First principles calculations of structural and mechanical properties of YFeO₃. Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 10(March-April 2016), 268-272.
- [24] D. Ligny & P. Richet (1996), High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO₃ and SrZrO₃ perovskites. Physical Review B, 53(6), 3013.
- [25] W. Setyawan, & S.Curtarolo (2010). High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. Computational materials science, 49(2), 299-312.
- [26] L. Blaha (2021). Etude *ab initio* des Propriétés Structurales, Electroniques, Elastiques Et Thermoélectriques Des Matériaux Magnétiques: Cas Du Composé Sr₂TiCoO₆ (Doctoral dissertation).
- [27] A. Kokalj, (1999). XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 17(3-4), 176-179.



Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Au cours de ce mémoire, nous sommes intéressés à étudier les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de la pérovskite orthorhombique YFeO_3 dans la phase ferromagnétique (FM). Pour cela nous avons effectué une série des calculs de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, utilisant les approximations du gradient généralisée GGA et l'approximation de modification Beck-Johnson (TB-mBJ), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). D'après cette étude, on peut conclure les points suivants:

En premier lieu et d'après l'étude structurale, les résultats de nos calculs concernant les paramètres de maille calculées sont en très bon accord avec les données expérimentales. Ce qui reflète performance du code de calcul Wien2k et montre la fiabilité des calculs *ab initio*.

Dans la seconde partie, nos calculs de la structure de bande électronique (à $T=0\text{ K}$, $P=0\text{ GPa}$) pour le composé YFeO_3 nous donnent des valeurs faibles des gaps énergétiques par l'approximation GGA, cependant l'utilisation de l'approximation GGA+mBJ pour améliorer les valeurs des gaps de façon considérable, nous a donné un gap énergétique indirect pour le spin up de valeur 4,90 eV ce qui signifie que notre matériau est semi-conducteur.

Le calcul de la largeur de la bande interdite (gaps énergétiques) de la structure de bande sous l'effet de pression (volume) est quasi- linéaire où le gap augment avec l'augmentation de volume et diminué avec la pression (volume).

Les densités d'états DOS de l'oxyde YFeO_3 nous confirment que notre matériau a un comportement semi-conducteur. Pour la densité de charge électronique montre que la liaison Fe-O est fortement de nature covalente-ionique qui due à l'hybridation des états $3d\text{-Fe}$ vers $2p\text{-O}$ cette nature est attribuée principalement pour la ferroélectricité dans les pérovskites, puis la liaison Y-O à fort caractère ionique.

L'oxyde YFeO_3 a un moment magnétique remarquable vaux $15,464\mu\text{B}$ par maille, résulte de l'atomes magnétiques Fe, ce magnétisme varie inversement avec la pression (augmentation du volume).

Résumé

Dans ce travail, des calculs *ab initio* basés sur de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et la méthode des ondes plane augmentée linéarisées a potentiel total (FP-LAPW) implémenté dans le code de calcul Wien2k, en utilisant les deux approximations GGA et GGA+mBJ pour traiter le potentiel d'échange-corrélation, pour étudier les propriétés structurales et électroniques de la pérovskite $YFeO_3$ dans la phase orthorhombique (Pnma). Les résultats de nos calculs DFT (FP-LAPW), y compris le paramètre de maille avec les données expérimentales sont en très bon accord. Les propriétés électroniques telles que la structure de bande (SB) révèlent un comportement semi-conducteur, la densité d'état (DOS) et densité de charge électronique indiquant un caractère covalent de liaison Fe-O et covalent-ionique pour Y-O.

Mots clés: $YFeO_3$, DFT, FP-LAPW, GGA, TB-mBJ, Wien2k, propriété structurale, électronique.

Abstract

In this work, *ab initio* calculations based on density functional theory (DFT), and Fullpotential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method implemented in the Wien2k code for, using the two approximations GGA and GGA + mBJ to describe the exchange-correlation potential, to study the structural and electronic properties of the perovskite $YFeO_3$ in the orthorhombic phase (Pnma). The results of our DFT (FP-LAPW) calculations, including the lattice parameter, with the experimental data are in agreement. Electronic properties such as band structure (SB) reveal semi-conductor behavior, density of state (DOS) and electronic charge density indicating covalent Fe-O bonding and covalent-ionic character for Y-O.

Key words: $YFeO_3$, DFT, FP-LAPW, GGA, TB-mBJ, Wien2k, structural property, electronic.

ملخص

في هذا العمل، تم إجراء حسابات *ab initio* بناء على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وطريقة تزايد الموجات الخطية بحساب جميع الإلكترونات FP-LAPW المطبقة في برنامج Wien2k باستخدام التقريبين GGA و GGA + mBJ لوصف إمكانية الارتباط التبادلي، لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية للبيروفسكايت $YFeO_3$ في النظام البلوري (Pnma). نتائج حسابات DFT (FP-LAPW) الخاصة بنا، بما في ذلك المعلمة الشبكية، مع البيانات التجريبية في توافق. تكشف الخصائص الإلكترونية مثل بنية الشريط (SB) عن سلوك أشباه الموصلات وكثافة الحالة (DOS) وكثافة الشحنة الإلكترونية التي تشير إلى الطابع التساهمي للروابط الكيميائية Fe-O والطابع الأيوني التساهمي لـ Y-O.

الكلمات المفتاحية: wien2k, TB-mBJ, GGA, FP-LAPW, DFT, $YFeO_3$ الخصائص الإلكترونية، الخصائص البنوية.