

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

<i>DRAM</i>	Dynamic Random Access Memory
<i>FeRAM</i>	Ferroelectric Random Access Memory
<i>MEMS</i>	Micro Electro Mechanical System
<i>Spin FET</i>	Spin field effect transistor
<i>SpinLED</i>	Spin light emitting diode
<i>VASP</i>	Vienna Ab initio simulation package
<i>GMR</i>	Giant Magnetoresistance
<i>MR</i>	Magnétorésistance
<i>TMR</i>	Tunnel Magnetoresistance
<i>MRAM</i>	Magnetic Random Access Memory
<i>FMR</i>	Résonnance ferromagnétique
<i>PH</i>	Perovskite Hybride
<i>PLD</i>	Pulsed Laser Deposition ou ablation laser
<i>XRD</i>	Diffraction des Rayons X (X-Ray Diffraction)
<i>PH</i>	Pérovskite hybride
E_g	Largeur de la bande interdite (gap).
E_{xc}	Energie d'échange-corrélation
ρ	Densité électronique d'un système.
<i>DE</i>	Double échange
<i>MT</i>	Muffin-Tin.
<i>H.K</i>	Hohenberg et Kohn.
<i>K.S</i>	Kohn et Sham.
<i>DFT</i>	Density Functional Theory.
<i>LDA</i>	Local Density Approximation.
<i>LSDA</i>	Local Spin Density Approximation
<i>GGA</i>	Generalized Gradient Approximation
<i>APW</i>	Projector Augmented Wave.
<i>LAPW</i>	Ondes planes augmentées linéarisées.
<i>FP-LAPW</i>	Ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.
<i>LAPW+lo</i>	Ondes planes augmentées linéarisées en orbitales locales.

<i>APW+lo</i>	Ondes planes augmentées en orbitales locales.
<i>ZB</i>	Zone de Brillouin (Brillouin zone).
<i>DOS</i>	Densité d'états (Density of States)
<i>PW91</i>	Perdew-Wang 91
<i>B</i>	Module d'incompressibilité (Bulk modulus)
<i>B'</i>	Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité
<i>E_F</i>	Energie de Fermi (<i>Fermi energy</i>)
<i>NM</i>	Non-magnétique (Non-magnetic)
<i>FM</i>	Ferromagnétique (Ferromagnetic).
<i>AFI (A)</i>	Isolant antiferromagnétique type A.
<i>RP</i>	Ruddlesden-Popper phase
<i>PPPW</i>	Pseudo potentiel plane wave
<i>DOS</i>	Densité d'états (<i>Density of states</i>)
<i>TDOS/PDOS</i>	Densité d'états totale/partielle
<i>G</i>	Module de cisaillement (<i>Shear modulus</i>)
<i>E</i>	Module de Young (<i>Young Modulus</i>)
<i>v</i>	Coefficient de Poisson (<i>Poisson coefficient</i>)
<i>C_{ijkl}</i>	Tenseur des constantes élastiques
<i>S_{ijkl}</i>	Tenseur des constantes de déformabilités
<i>G_R</i>	Module de cisaillement de Reuss (<i>Shear modulus</i>)
<i>G_V</i>	Module de cisaillement Voigt (<i>Shear modulus</i>)
<i>B_R</i>	Module d'incompressibilité Reuss (Bulk modulus)
<i>B_V</i>	Module d'incompressibilité Voigt (Bulk modulus)
<i>ZT</i>	Facteur de mérite
<i>T_{comp}</i>	Température de compensation
<i>T_N</i>	Température de Néel
<i>T_C</i>	Température de Curie
<i>T_{CO}</i>	Température d'ordre de charge

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure 1	Croissance du nombre de transistors selon la loi de Moore	2
Figure 2	Schéma d'une photocellule au pérovskite obtenue par vide éclair.	5
Figure 3	Diagramme d'efficacité de conversion des technologies photovoltaïques. Les performances des cellules solaires basées sur les pérovskites correspondent aux symboles oranges et jaune sur la droite du diagramme (Source: NREL).	6
Figure 4	(a) Diagramme de XRD pour le Sr_2DyNbO_6 . (b) illustre la morphologie de la surface du Sr_2DyNbO_6 (SEM) formée par les grains fortement diffusés dont la taille des grains varie de submicrométriques jusqu'à micrométrique échelle ($\sim 3\mu m$).	7
Figure I.1	Structure cristalline de type pérovskite.	14
Figure I.2	Structure cristalline d'une double pérovskite cubique à faces centré.	15
Figure I.3	Composés liés à la pérovskite en couches prise pour $n=3$. (a) pérovskite de Ruddlesden–Popper, (b) pérovskite de Dion–Jacobson, (c) pérovskite d' Aurivillius.	16
Figure I.4	Structure cristalline d'un oxyde Ruddlesden-Popper.	17
Figure I.5	Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABO_3 cubique.	20
Figure I.6	Diagramme de phases pour les systèmes ordonnées $RBaMn_2O_6$	21
Figure I.7	Diagrammes DRX du composé Ba_2ScNbO_6 synthétisé a $1600^\circ C$ pendant 140 heures.	23
Figure I.8	Images de microscopie électronique en transmission de haute résolution pour, de gauche à droite, les films de $n = 1$ (Sr_2TiO_4), $n = 2$ ($Sr_3Ti_2O_7$), $n = 3$ ($Sr_4Ti_3O_{10}$), $n = 4$ ($Sr_5Ti_4O_{13}$) et $n = 5$ ($Sr_6Ti_5O_{16}$) déposés sur des substrats de $SrTiO_3$ (001)	26
Figure I.9	Evolution des valeurs de ZT pour différents oxydes depuis 1990.	29
Figure II.1	Variations sous champ magnétique de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique pour une substance diamagnétique	36
Figure II.2	Paramagnétisme des atomes libres	36
Figure II.3	Ferromagnétisme: (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_j < T_c < T_2 < T_3$) (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	37
Figure II.4	Courbe de première aimantation(en traits pleins) Cycle d'Hystérésis (traits discontinus).	38
Figure II.5	Antiferromagnétisme: (a) réseau de spins - (b) $M(H)$; (c) $x \sim 1$ (T).	39
Figure II.6	Ferrimagnétisme: (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de $1/x$, (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	40
Figure II.7	Représentation des trois orbitales de la couche p de l'oxygène et des cinq orbitales des couches d de l'élément de transition	42

Figure II.8	Variation de l'énergie des orbitales 3d du cation B en fonction du champ cristallin (CF) créée par l'octaèdre d'oxygènes et de l'effet Jahn-Teller (JT) lié aux distorsions de l'octaèdre ou aux lacunes d'oxygène.	43
Figure II.9	Illustration schématique des interactions d'échange: a) échange direct. b) super échange, par l'intermédiaire d'électrons d'ions non magnétiques. c) échange indirect par l'intermédiaire des porteurs de charge itinérants.	43
Figure II.10	En raison de la règle de Hund, l'électron supplémentaire de l'ion Mn^{3+} ne peut se déplacer sur un site voisin Mn^{4+} que si les spins sont parallèles (configuration a). Dans la configuration b, l'électron supplémentaire reste localisé sur Mn^{3+} .	44
Figure II.11	Interaction de double échange entre un cation Mn^{3+} et un cation Mn^{4+} , dont les spins font un angle θ_{ij} entre eux $t_{ij}=b \cos(\theta_{ij}/2) b_{ij}$ est la valeur maximale que la constante de couplage peut avoir, et correspond à des spins S_i et S_j , parallèles.	45
Figure II.12	Les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson	46
Figure II.13	Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques.	47
Figure II.14	(a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.	49
Figure II.15	représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).	50
Figure II.16	Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR). Selon que les deux couches magnétiques sont polarisées dans le même sens (à gauche) ou dans des sens opposés (à droite), la résistance totale de l'empilement est différente. Ce phénomène est exploité pour réaliser des vannes de spin utilisées dans les disques durs modernes.	52
Figure III.1	Passage d'un problème a(M noyaux+ N électrons) à un problème à N électrons	59
Figure III.2	Définition de la densité électronique	61
Figure III.3	Premier théorème de Hohenberg et Kohn	62
Figure III.4	Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	63
Figure III.5	Passage d'un problème a N électrons en interactions à un problème à N électrons indépendants	66
Figure III.6	Représentation du cycle auto cohérent de résolution des équations de Kohn et Sham .	69
Figure III.7	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.	71
Figure III.8	Déroulement d'un cycle de calcul dans le WIEN2K.	77

Figure III.9	Représentation des principales implémentations possibles de la théorie de la fonctionnelle densité	78
Figure IV.1	Structure d'une perovskite cubique.	87
Figure IV.2	La variation de l'énergie en fonction du volume pour $BaNbO_3$, $BaTiO_3$, $BaZrO_3$.	89
Figure IV.3	Structures de bande pour $BaTiO_3$, $BaNbO_3$ et $BaZrO_3$	91
Figure IV.4	Les densités d'états pour $BaTiO_3$, $BaZrO_3$ et $BaNbO_3$.	92
Figure IV.5	Variation du paramètre du réseau, le module d'incompressibilité ainsi que l'énergie de cohésion en fonction de la concentration pour $BaNb_{1-x}Ti_xO_3$.	95
Figure IV.6	Densité d'états de la solution solide $BaNb_{1-x}Ti_xO_3$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$).	96
Figure IV.7	Structure de bande de la solution solide $BaNb_{1-x}Ti_xO_3$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$).	97
Figure V.1	Structures cristallines des doubles pérovskites ($A_2BB'O_6$).	103
Figure V.2	Les énergies totales calculées en fonction du volume pour les doubles pérovskites Ba_2XNbO_6 ($X=Sc, Ti, V$ et Cr) pour les deux phases non magnétique (NM) et magnétique (FM).	104
Figure V.3	Variation du paramètre de maille en fonction de l'élément X des doubles pérovskites Ba_2XNbO_6 ($X=Sc, Ti, V$ et Cr).	111
Figure V.4	Variation de la température de Debye en fonction du paramètre de maille pour les doubles pérovskites Ba_2XNbO_6 à $T=0$ K et $P=0$ GPa.	113
Figure V.5	Les densités d'états totales et partielles des doubles pérovskites Ba_2XNbO_6 ($X=Sc, Ti, V$ et Cr).	114
Figure V.6	Structure de bande du composé Ba_2ScNbO_6	109
Figure V.7	Structure de bande du composé ferromagnétique Ba_2TiNbO_6 avec les deux approches GGA et $GGA+U$.	115
Figure V.8	Structure de bande du composé ferromagnétique Ba_2VNbO_6 avec les deux approches GGA et $GGA+U$.	116
Figure V.9	Structure de bande du composé ferromagnétique Ba_2CrNbO_6 avec les deux approches GGA et $GGA+U$.	117
Figure V.10	Variation du moment magnétique en fonction du nombre atomique de l'élément X des doubles pérovskites Ba_2XNbO_6 .	119
Figure V.11	Variation du moment magnétique en fonction du paramètre de réseau des doubles pérovskites Ba_2XNbO_6	120
Figure V.12	Variation du paramètre de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour Ba_2XNbO_6 .	124
Figure V.13	Variation du module d'incompressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour Ba_2XNbO_6 .	125
Figure V.14	Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour Ba_2XNbO_6 .	126
Figure V.15	Variation de la capacité calorifique à volume constante en fonction de la de la température à différentes pressions pour Ba_2XNbO_6 .	127
Figure V.16	Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la de la température à différentes pressions pour Ba_2XNbO_6 .	128
Figure V.17	Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température à différentes pressions pour Ba_2XNbO_6 .	129

Figure V.18	Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température à différentes pressions pour Ba_2XNbO_6 pour les approximations (constante d'élasticité et modèle quasi harmonique de Debye).	130
Figure V.19	Variation du paramètre de Grunseisen en fonction de la température à différentes pressions pour Ba_2XNbO_6 .	131
Figure VI.1	Structures cristallines de $La_4Co_3O_9$.	136
Figure VI.2	Les énergies totales calculées en fonction du volume pour $La_4Co_3O_9$.	138
Figure VI.3	Les densités d'états totales et partielles de $La_4Co_3O_9$.	144
Figure VI.4	Structure de bande up et dn du composé $La_4Co_3O_9$	144
Figure VI.5	Coefficient de Seebeck S en fonction de la température pour $La_4Co_3O_9$.	146
Figure VI.6	Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour $La_4Co_3O_9$	146
Figure VI.7	Evolution du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température pour $La_4Co_3O_9$	147
Figure VI.8	Evolution du paramètre thermoélectrique facteur de mérite ZT en fonction de la température pour $La_4Co_3O_9$	148

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.	21
Tableau I.2	Quelques applications des matériaux pérovskites	23
Tableau I.3	Comparaison entre le groupe d'espace et le facteur de tolérance pour 26 composés.	24
Tableau IV.1	Transitions de phase structurales des pérovskites $BaTiO_3$ et $BaZrO_3$.	87
Tableau IV.2	Paramètres de maille a (Å), module d'incompressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , ainsi que l'énergie de cohésion des pérovskites $BaXO_3$ ($X= Ti, Nb$ et Zr).	90
Tableau IV.3	Energie de gap des composé $BaXO_3$ avec X (Ti, Zr).	91
Tableau IV.4	Paramètre du réseau, le module de compressibilité B ainsi que l'énergie de cohésion pour le quaternaire $BaNb_{1-x}Ti_xO_3$.	94
Tableau V.1	Le paramètres de maille a (Å), le module d' incompressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , le paramètre interne u ainsi que l'énergie de cohésion des doubles pérovskites Ba_2XNbO_6	105
Tableau V.2	Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa) à pression nulle pour Ba_2XNbO_6 ($X = Sc, Ti, V, Cr$).	107
Tableau V.3	le module de Young E , le module de cisaillement G , le coefficient de poisson ν , le coefficient A , les vitesses du son: longitudinale, transversale et moyenne (V_l, V_t et V_m) et la température de Debye θ_D (K) calculés pour les doubles pérovskites	110
Tableau V.4	La polarisation du spin au niveau de Fermi des composé Ba_2XNbO_6 ($X(Sc, Ti, V, Cr)$).	114
Tableau V.5	Energie de gap des composé Ba_2XNbO_6 avec $X(Sc, Ti, V, Cr)$.	118
Tableau V.6	Moment magnétique total et partiel des doubles pérovskites Ba_2XNbO_6 ($X= Sc, Ti, V$ et Cr) avec les deux approximations GGA et $GGA+U$.	119
Tableau VI.1	Les valeurs des paramètres internes de $La_4Co_3O_9$ avec des valeurs expérimentales.	137
Tableau VI.2	Les résultats obtenus pour les paramètres de maille à l'équilibre, le volume, le module d'incompressibilité ainsi que sa dérivée en plus des résultats expérimentaux.	138
Tableau VI.3	Les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) pour $La_4Co_3O_9$.	141
Tableau VI.4	le module de cisaillement G_R et G_V , le module d' incompressibilité B_R et B_V , le coefficient de poisson ν , le module de Young E et le rapport B/G .	142
Tableau VI.5	The shear anisotropic factors A_1, A_2, A_3, A_{comp} and A_{shear}	143

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale	1
Références bibliographiques	10

CHAPITRE I: Présentation des matériaux

Introduction	12
I.1 Structure pérovskite	13
I.1.1 Pérovskite simple	13
I.1.2 Double pérovskite	14
I.1.3 Pérovskite en couches	15
I.2 Distorsions de la structure idéale	19
I.3 Diagramme de phases des pérovskites ordonnées sur le site A	20
I.4 Facteur de tolérance	21
I.5 Quelques applications et résultats expérimentaux des pérovskites	22
I.6 Applications des Oxydes pérovskites en thermoélectricité	27
Références bibliographiques .	30

CHAPITRE II: Magnétisme

II.1 Perspectives historiques	35
II.2 Définition du magnétisme	35
II.3 Les interactions magnétiques	40
II.4 Semi conducteur magnétique	48
II.5 Définition d'un demi- métal selon de Groot	49
II.6 Les applications de la spintronique	50
Références bibliographiques	55

CHAPITRE III: Cadre théorique

Introduction	58
III.1 Equation de Schrödinger	58
III.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	61
III.2.1 Théorèmes de Hohenberg- kohn	61
III.2.2 Equations de Kohn-Sham	64
III.2.3 Traitement de terme d'échange et corrélation	66
III.2.3.a Approximation de la densité locale (<i>LDA</i>)	67
III.2.3.b Approximation du gradient généralisé (GGA)	67
III.3 Self-consistance dans les calculs de la <i>DFT</i>	68
III.4 Calcul de la structure électronique en pratique	70
III.4.1 Méthode des ondes planes augmentées (<i>APW</i>)	71
III.4.2 Méthode linéaire des ondes planes augmentées <i>LAPW</i>	72
III.5 Amélioration de la méthode <i>FP- LAPW</i>	74
III.5.1 Développement en orbitales locales	74
III.5.2 Méthode <i>LAPW+ LO</i>	74
III.5.3 Méthode <i>APW+ lo</i>	74
III.5.4 Méthode <i>LDA+U</i>	75
III.5.5 Bilan	77
III.6 Modélisation de la thermoélectricité	78
Références bibliographiques	81

CHAPITRE IV: Application aux pérovskites

Introduction	85
IV.1 Méthode et détails de calcul	86
IV.2 Propriétés des pérovskites	87
IV.3 Propriétés structurales	88
IV.4 Propriétés électroniques	90
IV.5 Propriétés de la Solution solide	93
IV.5.1 Propriétés structurales	93
IV.5.2 Propriétés électroniques	95

CHAPITRE V: Application aux doubles pérovskites

Introduction	101
V.1 Méthode et détails de calcul	101
V.2 Propriétés structurales	102
V.3 Propriétés élastiques	106
V.3.1 Critère de stabilité	107
V.3.2 Propriétés mécaniques	108
V.4 Propriétés électroniques	111
V.4.1 Densités électroniques	111
V.4.2 Structures des bandes	114
V.5 Propriétés magnétiques	118
V.6 Propriétés thermiques	120
V.6.1 Modèle quasi harmonique de Debye	121
V.6.2 Effet de la température et de la pression	123
Références bibliographiques	132

CHAPITRE VI: Application aux pérovskites en couches

Introduction	135
VI.1 Méthode et détails de calcul	136
VI.2 Propriétés structurales	136
VI.3 Propriétés élastiques	138
VI.3.1 Critère de stabilité	141
VI.3.2 Propriétés mécaniques	142
VI.4 Propriétés électroniques	143
VI.4.1 Densités électroniques	144
VI.4.2 Structures des bandes	144
VI.5 Propriétés magnétiques	145
VI.6 Propriétés thermoélectriques	145
Références bibliographiques	149

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

152



Introduction générale

Les techniques de l'information demandent de plus en plus de ressources pour le stockage. Tous les progrès technologiques visent à relever des défis, tels que la création de nouvelles fonctions, la diminution des prix, de la consommation énergétique, des volumes des objets ou, encore, l'amélioration des réseaux d'information, de leur fiabilité, de la rapidité de mise sur le marché des nouvelles applications une explosion d'applications et de services nouveaux, qui contribueront à la résolution des grandes problématiques sociales auxquelles nous sommes confrontés, comme la santé, le réchauffement climatique, l'énergie, les transports et la sécurité.

Lors de la conception d'un produit, il est parfois très coûteux, long, dangereux, ou tout simplement impossible de réaliser toutes les expériences qui permettraient de valider les choix effectués. En se basant sur des modèles physiques et mathématiques, la simulation numérique offre une alternance intéressante pour la validation de ces choix de conception. C'est pour cette raison que l'utilisation de la simulation numérique ne cesse de prendre de l'ampleur dans le monde. Tous ces développements sont nourris de progrès remarquables sur le plan de moyens de calculs mis à la disposition de la communauté scientifique. Pour la majorité de ces modèles, une résolution analytique n'est pas possible. On a recours à une technique de résolutions approchée du système d'équations physiques.

La réduction en taille des dispositifs (miniaturisation) a accompli des progrès surprenants dans les technologies liées aux microprocesseurs.

En se basant sur des observations, le 19 Avril 1965, Gordon Moore cofondateur de la société Intel avait affirmé que le nombre de transistors va doubler tous les 18 mois [1]. Elle est assez bien vérifiée depuis plus de 50 ans. En réalité, parler de la « loi » de Moore est un abus de langage puisqu'il ne s'agit pas d'une propriété physique ou mathématique dont on peut vérifier la véracité, mais d'une conjecture uniquement basée sur des observations.

En 1975, il mit à jour sa « loi » en indiquant cette fois que le nombre de transistors dans les processeurs est multiplié par deux tous les deux ans.(figure 1).

Tout n'est pour autant pas parfait et la « loi de Moore », ou ses dérivés, commence à s'étioler au fil des dernières années à cause de limitations physiques et technologiques que commencent à rencontrer les fabricants de puces. Quoi qu'il en soit, rendez-vous dans 10 ans pour voir ce qu'il en sera de cette fameuse prédiction qui résiste depuis si longtemps.

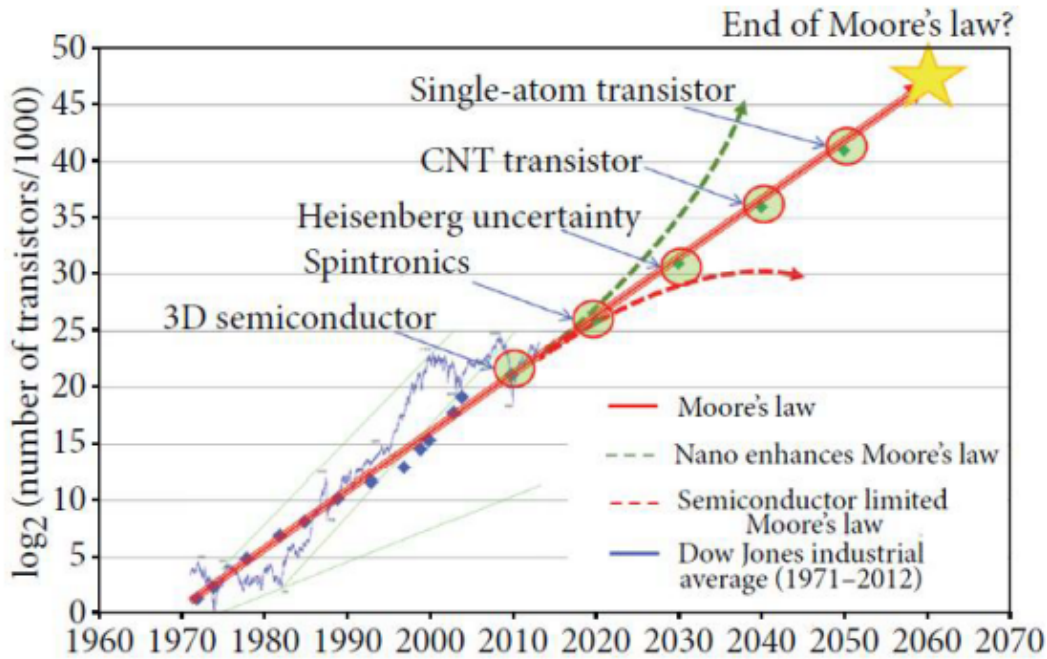


Figure 1: Croissance du nombre de transistors selon la loi de Moore, comparée par d'autres approches [2].

L'électronique classique repose sur une propriété essentielle d'une particule élémentaire qui est sa charge électrique. La spintronique permet d'exploiter une propriété supplémentaire de l'électron, la propriété quantique de spin [3, 4]. Elle offre des possibilités d'applications nouvelles, en particulier la réalisation de capteurs de très grande sensibilité qui ont révolutionné le stockage magnétique de l'information. La spintronique a émergé dans les années 1980 après la mise en évidence de l'existence de courants polarisés en spin (suggérés par Mott) dans les métaux ferromagnétiques. Dans ces métaux comme le Fer ou le Cobalt, les libres parcours moyens des électrons sont différents selon leur spin, ce qui entraîne une différence du courant pouvant aller jusqu'à un facteur de 10.

Le 9 Octobre 2007, Albert Fert et Peter Grünberg (Albert Fert, de l'Université de Paris Sud-Orsay et Peter Grünberg du centre de recherche de Jülich (Rhénanie-du-Nord-Westphalie, Allemagne) [5] ont reçu conjointement le prix Nobel de physique pour leur découverte de la magnétorésistance géante (GMR) à la fin des années 80 dans des couches monocristallines de fer et de cobalt. Elle a permis la réalisation d'applications qui a révolutionné le monde informatique d'aujourd'hui. Cet effet est employé dans les têtes de lecture des disques durs, dont l'objectif est de lire l'orientation magnétique des domaines qui se présentent successivement à la surface du disque dur et qui constituent les bits d'information. La

sensibilité des têtes de lecture à magnétorésistance géante permet de lire une information codée sur des domaines plus petits, et donc d'augmenter la densité de stockage d'un facteur voisin de 1000. « *Les capteurs de champ magnétique à base de magnétorésistance géante ont aussi trouvé d'autres applications: dans les voitures pour réaliser des capteurs de mouvements de rotation ou de translation ou en technologie médicale pour analyser des concentrations de molécules marquées par une nanoparticule magnétique* » précise Albert Fert [6, 7]. Ceci n'est pas le seul exemple, car l'impact prévu pour l'introduction des mémoires magnéto résistives (MRAM) non volatiles est encore plus grandes.

D'autres possibilités permettant d'intégrer la spintronique aux technologies des semi-conducteurs magnétiques dilués et semi-conducteurs ferromagnétiques ont suscité ces dernières années une vive activité de recherche, dont la SpinLED (Spin Light Emitting Diode) et le SpinFET (Spin Field Effect Transistor) [4]. La réalisation de telles structures nécessite de surmonter certains enjeux physiques importants. C'est actuellement un sujet très étudié avec des solutions basées sur de nouveaux matériaux comme les semi-conducteurs magnétiques dilués. On doit d'abord réussir à injecter électriquement des porteurs polarisés en spin dans les nanostructures semi-conductrices. Ensuite, ces porteurs polarisés doivent conserver leur orientation de spin lors du transport dans le semi-conducteur. Il faut aussi manipuler efficacement ces spins pour pouvoir réaliser les fonctions logiques de base.

La réalisation de dispositifs présentant des magnétorésistances élevés dans un large domaine de température fait souvent appel à des matériaux présentant une forte polarisation en spin qui peut atteindre 100%. Dans cette catégorie, on trouve les demi-métaux, les matériaux magnétiques dont la bande de conduction est totalement polarisée en spin en dessous de leur température de curie. La magnétorésistance par effet tunnel (TMR) fut découverte en 1975 par Michel Jullière [8], professeur à l'INSA de Rennes, utilisant du fer comme matériau ferromagnétique et du Germanium comme isolant. C'est une propriété qui apparaît quand deux matériaux ferromagnétiques sont séparés par une fine membrane isolante de l'ordre de 1nm. La résistance électrique opposée au passage du courant par effet tunnel d'un matériau à un autre à travers la couche isolante varie en fonction de l'orientation relative des deux couches magnétiques. Cette résistance atteint généralement son maximum dans un alignement antiparallèle. Au delà des applications évoquées plus haut, les demi-métaux sous forme polycristalline peuvent permettre la fabrication de capteurs de position et en particulier de potentiomètres sans contact. Pour ces matériaux polycristallins, il est nécessaire de connaître et de contrôler les propriétés intrinsèques (la température de curie, polarisation).

Les matériaux ferroélectriques dont l'étude s'est développée depuis 1945 possèdent une permittivité diélectrique importante ainsi que des propriétés non linéaires grâce à leur moment dipolaire présent en absence de toute contrainte extérieure quand la température d'emploi est inférieure à la température de curie. En couche minces, ces matériaux sont utilisés ces dernières années dans de nombreuses applications tels que les MEMS (Micro Electro Mechanical System), les FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) qui entre en concurrence avec les DRAM pour le changement de leur polarisation en fonction du champ électrique. En effet les FeRAM, ceux à base de $SrBi_2Ta_2O_9$, qui sont les plus petites en taille possédant une puissance de consommation faible et la tension d'écriture est très faible

Les matériaux fonctionnels sont des matériaux dont les propriétés physiques varient en fonction d'un stimulus externe, leur permettant ainsi de jouer un rôle actif dans des systèmes.

Une fièvre pour les oxydes a gagné les chercheurs du monde entier, puisqu'ils ont des applications dans des domaines variés. L'intérêt pour cette famille est stimulé par leurs applications dans l'électronique de spin et la découverte dans les années 1990 de leurs performances thermoélectriques. Les oxydes de métaux de transition font depuis longtemps l'objet de nombreuses recherches, puisqu'ils présentent une grande variété de propriétés, incluant la supraconductivité, [9-12] le magnétisme, [13-17] la ferroélectricité [18-20] ou encore les transitions isolant-métal [21-23]. Ces oxydes ont ainsi été largement étudiés sous forme de films minces, en raison de leurs nombreuses applications potentielles.

Si le soleil est la source d'énergie renouvelable la plus abondante sur terre, son exploitation pour la production de nos besoins en électricité se heurte à un coût élevé dans le cas des cellules solaires classiques à jonction $p-n$ comme celles actuellement commercialisées au silicium. La révolution dans le domaine vient de l'élaboration de cellules photovoltaïques par des méthodes chimiques en partant de précurseurs dissous en solution. Mais, cela devrait rapidement baisser avec l'introduction de la pérovskite à la place du silicium couramment utilisé. La pérovskite peut augmenter radicalement le rendement énergétique et la fabrication de cellules photovoltaïques serait également moins coûteuse (**prix divisé par cinq**)[24].

Une nouvelle famille de matériaux collecteurs de l'énergie solaire enflamme la communauté scientifique depuis peu. Il s'agit de pérovskites hybrides organiques-inorganiques d'halogénure de plomb méthylammonium. Celles-ci présentent en effet une série de propriétés remarquables: des niveaux d'énergie idéaux, un coefficient d'absorption élevé, une grande mobilité de leurs porteurs de charges permettant de grandes longueurs de diffusion, le caractère ferroélectrique que certains présentent, leurs confèrent des propriétés tout à fait

originales. Mais leurs performances restent à être considérablement améliorées. Ces cellules sont très peu coûteuses de par leur procédé d'élaboration. Elles sont fabriquées à partir d'éléments abondants et ne nécessitent pas de températures élevées pour leur préparation.

Depuis 2012, les fruits des recherches de la filière du photovoltaïque organique et des cellules dites de Grätzel (figure 2) connaissent un engouement considérable pour leurs performances exceptionnelles comme matériau actif dans les cellules photovoltaïques: un rendement de 20% a déjà été homologué en 2014. Les pérovskites hybrides (PH) actuellement utilisées contiennent du plomb, ce qui est un problème pour l'environnement, plusieurs travaux ont été menés pour synthétiser de nouvelles PH originales, plus propres au niveau environnemental et présentant des propriétés optiques améliorées. De plus, une voie originale est proposée pour augmenter les performances de ce matériau. l'introduction de molécules fortement absorbantes dans la partie organique des PH, présentant un transfert d'excitation efficace vers la partie inorganique. une étude des propriétés optiques est entreprise afin de mieux comprendre au niveau fondamental l'origine de leurs performances remarquables [25].

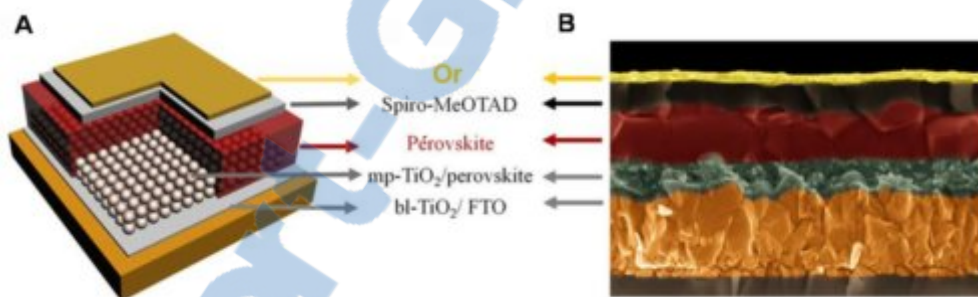


Figure 2. Schéma d'une photocellule au pérovskite obtenue par vide éclair

A) Une couche lisse et compacte de pérovskite infiltre et recouvre complètement un film d'oxyde de titane mésoporeux ($mp-TiO_2$). B) Coupe transversale vue au microscope électronique à balayage (MEB) d'une cellule solaire complète [26].

Les cellules solaires en halogénures de métaux de structure pérovskite sont très prometteuses en raison de leur rendement élevé et de leur faible coût de fabrication. Mais, jusqu'ici, on ne les obtenait avec des performances élevées que pour de très petites surfaces (de 0.04 à 0.2 cm²). Des chercheurs de l'EPFL, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, en Suisse, ont réussi, en diminuant rapidement la pression à un certain stade de la formation des cristaux de pérovskite, à obtenir ces performances pour des cellules de grandes dimensions, de l'ordre du cm². (Figure 3).

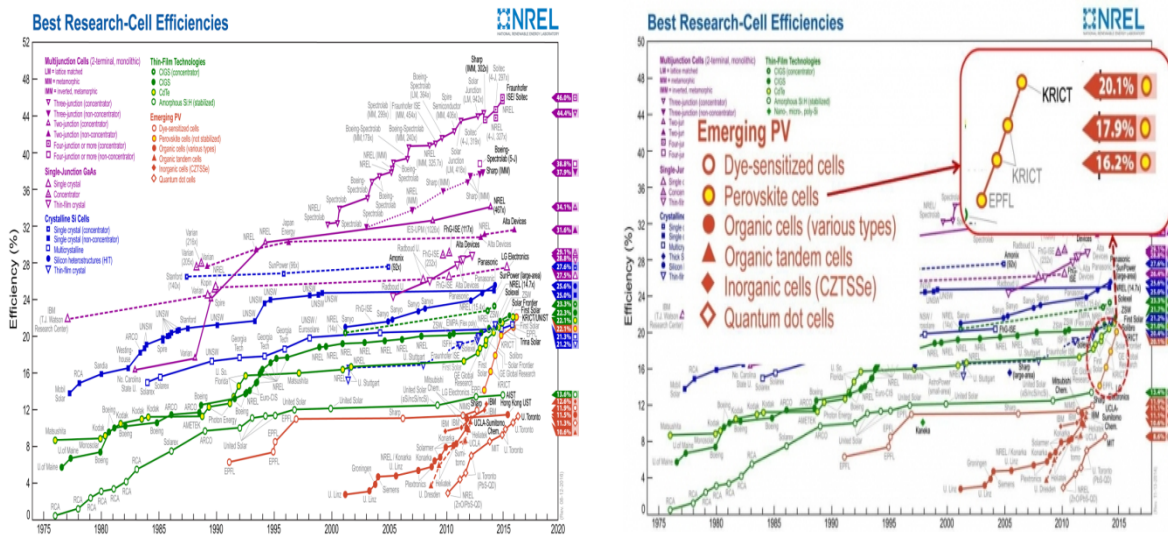


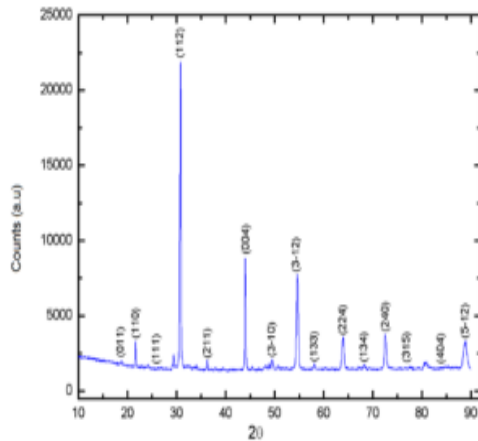
Figure 3: Diagramme d'efficacité de conversion des technologies photovoltaïques. Les performances des cellules solaires basées sur les pérovskites correspondent aux symboles orange et jaune sur la droite du diagramme (Source : NREL). <http://www.industrie-techno.com/record-de-rendement-de-conversion-photovoltaïque-pour-la-pérovskite>. [25].

Les pérovskites à base de terres rares d'éléments regroupant les quinze Lanthanides, l'Yttrium et le Scandium et de métaux de transition ont fait l'objet de nombreux travaux.

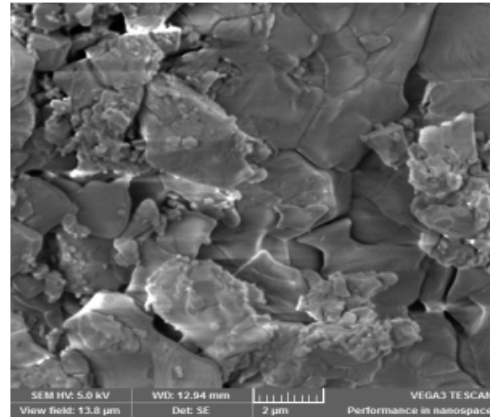
Nous allons citer quelques travaux menés par d'autres chercheurs que ce soit sur le plan théorique ou expérimental.

Le composé Pr_2NiMnO_6 est utilisé comme pile à combustible (SOFC- IT) en raison de sa haute stabilité chimique. Huan Li et al ont trouvé que le coefficient d'expansion thermique est égal à $10.6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ à l'air et $11.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ en présence de l'azote à une température comprise entre $100^\circ C$ et $800^\circ C$. Bien que la conductivité électrique soit tout à fait basse (environ $3 cm s^{-1}$ à $800^\circ C$) [27].

P.C. Plazas Hurtado [28] ont fait la Synthèse et la caractérisation structurale de $Sr_2 DyNbO_6$. L'analyse de Rietveld du diagramme de diffraction expérimentale révèle que ce matériau possède une structure monoclinique. Les mesures de susceptibilité magnétique montrent le comportement paramagnétique dans l'intervalle de température comprise entre 50 et $300 K$. La constante diélectrique relative à température ambiante est égale à $\epsilon = 264.28$ ce qui lui donne des applications en micro-ondes (figure 4).



(a)



(b)

Figure 4: (a) Diagramme de XRD pour le Sr_2DyNbO_6 .
 (b) illustre la morphologie de la surface du Sr_2DyNbO_6 (SEM) formée par les grains fortement diffusés dont la taille des graines varie de submicrométriques jusqu'à micrométrique échelle ($\sim 3 \mu m$). [28].

M. Mussa et M. El Hagary [29] ont fait la Synthèse et la caractérisation structurale de la pérovskite Ba_2MMoO_6 ($M = Cr, Fe$). La diffraction des rayons X indique la structure cubique (groupe d'espace $Fm-3m$); les moments magnétique expérimentaux valent $2.69 \mu_B$ pour le Cr et $3.63 \mu_B$ pour Fe . Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par des calculs premiers principes basés sur la méthode FP-LMTO en considérant la densité locale de spin ($LSDA+U$) ou U est l'interaction de Coulomb intra-site comme terme d'échange et de corrélation (moments magnétiques théoriques égaux à 2.13 et $3.77 \mu_B$ respectivement pour Cr et Fe).

Les cobaltites à structure lamellaire désaccordée (découvertes au laboratoire CRISMAT [30]) ont ensuite été étudiées du point de vue de leurs propriétés thermoélectriques. les oxydes de cobalt existent sous des formes différentes suivant leurs structures cristallographiques, électroniques, nous trouvons la structure unidimensionnelle comme dans le $Ca_3Co_2O_6$ [31], bidimensionnelles comme dans les composés à plans CoO_2 [32], ou tridimensionnelle dans les pérovskites classiques telles que $LaCoO_3$ [33]. Récemment des matériaux avec deux couches d'intercalation ont été synthétisés citons $[Sr_2O_2]_{0.5}CoO_2$ [34] même avec trois ou quatre couches comme le $[Ca_2CoO_3]_{0.62}[CoO_2]$ [35], $[Bi_{0.87}SrO_2]_2[CoO_2]_{1.82}$ [36] ou le composé $Na_{0.7}CoO_2$ [37, 38].

Masset *et al* décrivent le composé $Ca_3Co_4O_9$ comme un oxyde présentant une structure de pérovskites en couches [39]. Malgré ces différents résultats remarquables, le nombre de travaux publiés sur des monocristaux $Ca_3Co_4O_9$ reste très limité, notamment en ce qui concerne l'étude de leurs propriétés de transport. Néanmoins, ce nombre était suffisant pour déclencher de nombreux travaux sur les matériaux polycristallins de $Ca_3Co_4O_9$ et même

passer au stade de réalisation des générateurs thermoélectriques à base des céramiques de cet oxyde. Les valeurs de pouvoir thermoélectrique pour $Ca_3Co_4O_9$ selon différents auteurs se situent autour de $125 \mu V/K$ et une résistivité de type métallique à l'ambiante ($300 K$) [35] et augmentent jusqu'à $170-180 \mu V/K$ à $1000 K$ [39, 40].

D'autres recherches ont été menées par Mussa Saad (2012) en utilisant la méthode *FP-LMTO* en considérant l'approximation de la densité de spin local (*LSDA+U*) comme terme d'échange et de corrélation, afin d'étudier l'effet du changement de l'élément chimique sur la structure électronique et magnétique des oxydes pérovskites des composés Ba_2XMoO_6 ($X = V, Cr, Mn, Fe$ et Co). Les trois composés à base de chrome, fer et cobalt sont des demi métaux ferrimagnétiques avec un moment magnétique $2.20, 4.00, 2.99 \mu_B$ respectivement alors qu'à base de manganèse c'est un isolant antiferromagnétique avec un moment $4.92 \mu_B$. Le Ba_2VMO_6 est un demi métal magnétique avec un moment $2.89 \mu_B$ [41]. Une autre étude a été menée (2014) en utilisant la même méthode, afin d'étudier la structure électronique et magnétique des oxydes pérovskites des composés $Ba_2X(Sc, Ti, V, Cr)NbO_6$. L'état le plus stable est ferromagnétique pour tous les composés à part Ba_2ScNbO_6 , qui confère un état non magnétique. Les moments magnétiques sont $1.002, 2.030, 3.182 \mu_B$ pour les matériaux à base de Ti, V, Cr [42].

Cette thèse de doctorat s'inscrit dans le contexte de l'étude des propriétés physicochimiques des matériaux de type pérovskite. Trois classes de matériaux ont été envisagées: les simples $BaXO_3$ ($X = Ti, Zr$ et Nb), doubles pérovskites Ba_2XNbO_6 ($X = Sc, Ti, V, Cr$) ainsi que la pérovskite à structure Ruddlesden-Popper $La_4Co_3O_{10-\delta}$ ($\delta = 1$), en utilisant une méthode *Ab-initio* dite méthode des ondes planes linéarisées augmentées avec un potentiel total (*FP-LAPW*) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Le choix des oxydes est justifié par le fait qu'ils sont plus appropriés pour la fabrication de dispositifs magnétorésistances et spintroniques [43, 44], en raison de leurs nombreuses caractéristiques.

Le travail présenté dans ce manuscrit est composé de six chapitres. Le premier chapitre de portée qualitative et générale, sera consacré à une brève description des idées fondamentales utilisées pour décrire et interpréter les propriétés physiques et structurales des différentes pérovskites (simple, double et à structure Ruddlesden-Popper) ainsi que leurs domaines d'application.

Dans le chapitre deux, nous rappelons certaines notions liées au magnétisme ainsi que les différents types de magnétisme. Nous présentons également certaines applications liées aux composés ferromagnétiques dans la technologie telles que la GMR et la TMR.

Le troisième chapitre vise à présenter le cadre théorique et la méthodologie de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) et les différentes approximations adoptées pour venir à bout de cette théorie. Plusieurs méthodes de calcul ont été citées et appliquées. Nous avons mis l'accent sur la méthode *FP-LAPW* et ses alternatives (*LAPW+LO*, *APW+lo*, *LAPW+LO/APW+lo.....*). Ces méthodes ont démontré leur efficacité à donner de résultats précis et fiables s'agissant de la simulation de la structure électronique et des propriétés magnétiques des oxydes fonctionnels.

Les résultats et discussion sont regroupés dans les chapitres quatre, cinq et six. Ils sont consacrés à l'étude des différents composés pérovskites puisque ces derniers existent en différentes variétés (simple, double et en couches). Le chapitre quatre traitera les oxydes simple pérovskites de type $BaXO_6$ ($BaNbO_3$, $BaTiO_3$ et $BaZrO_3$) ainsi que leurs solutions solides. Dans le même contexte, le cinquième chapitre est essentiellement dédié aux doubles pérovskites (Ba_2ScNbO_6 , Ba_2TiNbO_6 , Ba_2VNbO_6 et Ba_2CrNbO_6) présentant de nouvelles propriétés mécaniques, électroniques, magnétiques et thermiques. Le dernier chapitre sera consacré aux pérovskites en couches de structure Ruddlesden-Popper $La_4Co_3O_{10-\delta}$ ($\delta = 1$) qui bouleversent le monde du thermoélectrique et suscitent une fantastique quête scientifique. Enfin, nous avons terminé ce travail par une conclusion générale où seront regroupés nos principaux résultats et les perspectives du travail.

Références bibliographiques

- [1] G. E. Moore, *Electronics*, Vol. 38, (1965).
- [2] J. Wu, Y-L Shen, K. Reinhardt, H. Szu, B. Dong, *Applied Computational Intelligence and Soft Computing*, id 426962 (2013).
- [3] G. A. Prinz, "Magnetoelectronics", *Science*, 282 (5394), 1660-1663 (1998).
- [4] http://hal.archives-ouvertes.fr/pdf/these_chanier.pdf (2008).
- [5] P. Günberg, R. Schreiner, Y. Pang, M. B. Brodsky and H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.* 57, 2442 (1986).
- [6] G. Binasch, P. Günberg, F. Saurenbach and W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39, 4828 (1989).
- [7] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988).
- [8] M. Julliere, *Phys. Lett.*, vol. 54A, 225-226 (1975).
- [9] J.M. Tranquada, B.J. Sternlieb, J.D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida. *Nature*, 375(561) (1995).
- [10] M. von Zimmermann, A. Vigliante, T. Niemller, N. Ichikawa, T. Frello, J. Madsen, P. Wochner, S. Uchida, N.H. Andersen, J.M. Tranquada, D. Gibbs, and J.R. Schneider. *Europhys. Lett.*, 41(629) (1998).
- [11] A. Dwivedi and A.N. Cormack. *Bull. Mater. Sci.*, 14(575) (1991).

- [12] J.G. Bednorz and K.A. Muller. *Z. Phys. B*, 64(189) (1986).
- [13] K. Terakura. *Prog. Mater. Sci.*, 52(388) (2007).
- [14] K. Terakura, J. Lee, J. Yu, I.V. Solovyev, and H. Sawada. *Mater. Sci. and Eng. B*, 63(11) (1999).
- [15] M. Greenblatt. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2(174) (1997).
- [16] Z. Kakol, J. Spalek, and J.M. Honig. *J. Solid State Chem.*, 79(288) (1989).
- [17] O. Copie, H. Rotella, P. Boullay, M. Morales, A. Pautrat, P.-E. Janolin, I.C. Infante, D. Pravarthana, U. Lüders, and W. Prellier. *J. Phys. Condensed Matter*, 25(492201) (2013).
- [18] S. Lee, J.A. Bock, S. Trolier-McKinstry, and C.A. Randall. *J. of the European Ceram. Soc.*, 32(3971) (2012).
- [19] S.M. Nakhmanson. *Phys. Rev. B*, 78(064107) (2008).
- [20] M.K. Singh, W. Prellier, M.P. Singh, R.S. Katiyar, and J.F. Scott. *Phys. Rev. B*, 77(144403) (2008).
- [21] D.-H. Qiu, Q.-Y. Wen, Q.-H. Yang, Z. Chen, Y.-L. Jing, and H.-W. Zhang. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27(140) (2014).
- [22] M. Nistor and J. Perriere. *Solid State Commun.*, 163(60) (2013).
- [23] R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, and C.N.R. Rao. *J. Solid State Chem.*, 122(448) (1996).
- [24] <https://blog-travaux.primesenergie.fr>
- [25] www.nrel.gov/pv
- [26] Xiong Li, Dongqin Bi, Chenyi Yi, Jean-David Décoppet, Jingshan Luo, Shaik Mohammed Zakeeruddin, Anders Hagfeldt, Michael Grätzel: Vol. 353, Issue 6294, pp. 58-62. Reproduit avec autorisation de AAAS (2016).
- [27] Huan Li, Li-ping Sun, Qiang Li, Tian Xia, Hui Zhao, Li-Hua Huo, Jean-Marc Bassat, Aline Rougier, Sebastien Fourcade, Jean-Claude Grenier, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 12761 -12769 (2015).
- [28] P.C. Plazas Hurtado, D.A. Landínez Téllez, J.A. Cardona Vásquez, C. A. Parravargas, J. Roa-Rojas, *Journal of Physics: Conference Series* 614 (2015)
- [29] M. Mussa H.-E, M. El- Hagary, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 360, 229- 233 (2014).
- [30] P. Boullay, B. Domenges, M. Hervieu, D. Groult, and B. Raveau, *Chem. Mater.* 8, 1482 (1996).
- [31] H. Fjellvåg, E. Gulbrandsen, S. Aasland, A. Olsen, and B. C. Hauback. *J. Solid State Chem.*, 124(1) :190_194 (1996).
- [32] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasali. *Nature*, 422(53) (2003).
- [33] L. Fu and J. F. Li, Vols. 434-435, pp. 404-408 (2010).
- [34] H. Yamauchi, K. Sakai, T. Nagai, Y. Matsui, and M. Karppinen. *Chem. Mater.*, 18(1) :155_158 (2005).
- [35] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, and J. Hejtmanek. *Phys. Rev. B*, 62(1) :166_175 (2000).
- [36] H. Leligny, D. Grebille, O. Pérez, A. C. Masset, M. Hervieu, C. Michel, and B. Raveau. *C. R. Acad. Sci. Paris, IIC*, 2(7-8) :409_414 (1999).
- [37] J. Molenda, C. Delmas, and P. Hagenmuller. *Solid State Ionics*, 9_10 :431_435, (1983).
- [38] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura. *Phys. Rev. B*, 56(20) :R12685_R12687, (1997).
- [39] Satadeep Bhattacharjee, Olle Eriksson and Biplab Sanyal, *J. Phys. Condens. Matter* 24, 295901 (2012).

- [40] J.H. Haeni, C.D. Theis, D.G. Schlom, W. Tian, X.Q. Pan, H. Chang, I. Takeuchi, and X.-D.Xiang. Appl. Phys. Lett, 78(3292) (2001).
- [41] H.-E. Mohamed Musa Saad, Physica B: Condensed Matter, Vol 407, 2512-2518 (2012).
- [42] H.-E. Mohamed Musa Saad, Computational Materials Science 82 ,325–330, (2014).
- [43] M. P. Singh,a S. Charpentier, K. D. Truong and P. Fournier, , applied physics letters 90, 211915 (2007).
- [44] R. I. Dass, J. B. Goodenough , Phys. Rev. B 67, 014401 (2003).

CHAPITRE I

Présentation des matériaux

Introduction

Le terme « pérovskite » vient du nom du minéralogiste russe Lev Alekseevich Perovski (1752-1856) [1] qui a étudié ces composés dont la formule générale est ABX_3 , pour laquelle A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X représente l'oxygène, le soufre ou un halogène. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous limiterons aux composés oxydes de formule générale ABO_3 . Le pérovskite, oxyde de titanate de calcium $CaTiO_3$, cristal ionique massif fut découvert en 1839 par le minéralogiste allemand Gustave Rose, puis il s'est étendu à un nombre important d'oxydes cristallins et de cristaux ioniques massifs présentant une structure cristalline similaire.

Toutes ces variétés de compositions chimiques et de symétries structurales, font des structures pérovskites d'excellents matériaux multifonctionnels, applicables dans des domaines très variés tels que l'automobile, l'aérospatial, les mémoires... De plus, la possibilité de les doper, la présence de magnétisme, de distorsions structurales du type Jahn-Teller ainsi que l'ouverture de gaps entre les bandes d'énergie accroissent encore davantage les diverses propriétés observées dans cette famille de matériaux [2, 3]. On retrouve ainsi des propriétés telles que: la ferroélectricité ($BaTiO_3$), l'anti ferroélectricité ($PbZrO_3$), le magnétisme ($LaMnO_3$, $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$), le ferromagnétisme ($YTiO_3$), l'antiferromagnétisme ($LaTiO_3$), la supraconductivité ($SrTiO_{3-\delta}$, $YBa_2Cu_3O_7$) [4, 5].

Certaines pérovskites possèdent même des combinaisons intéressantes. Comme les multiferroïques possédant un désordre magnétique et électrique intéressant pour des applications industrielles.

I.1 Structure pérovskite

I.1.1 pérovskite simple

De manière générale, la maille cristalline de base d'une pérovskite ABO_3 est cubique (figure. I.1). Elle est composée d'octaèdres formés de 6 anions d'oxygène, les cations alcalino-terreux sont situés au sommet d'un cube (coordination 12) et les cations de transition B au centre (coordination octaédrique). Un nombre important d'exceptions sont connues, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La description ($A^{II}B^{IV}O_3$) correspond à la composition de référence $CaTiO_3$ dont la structure est orthorhombique. Cependant, des compositions $A^I B^V O_3$, $A^{II} B^{IV} O_3$ et $A^{III} B^{III} O_3$ sont également connues depuis longtemps [6, 7] ainsi que leurs solutions solides $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$, $(A'_{1-x}A''_x)BO_3$, $(A'_{1-x}A''_x)(B'_{1-y}B''_y)O_3$. Une structure identique à la structure pérovskite est également trouvée dans quelques matériaux et alliages de compositions A_3BX ou XBA_3 , A et B sont habituellement des

atomes métalliques et X est un anion ou un élément représentatif (C, N, B, O, \dots). Ces phases sont appelées les anti pérovskites (ou pérovskites-inverses), citons Na_3OCl [8], Ga_3GeO [9].

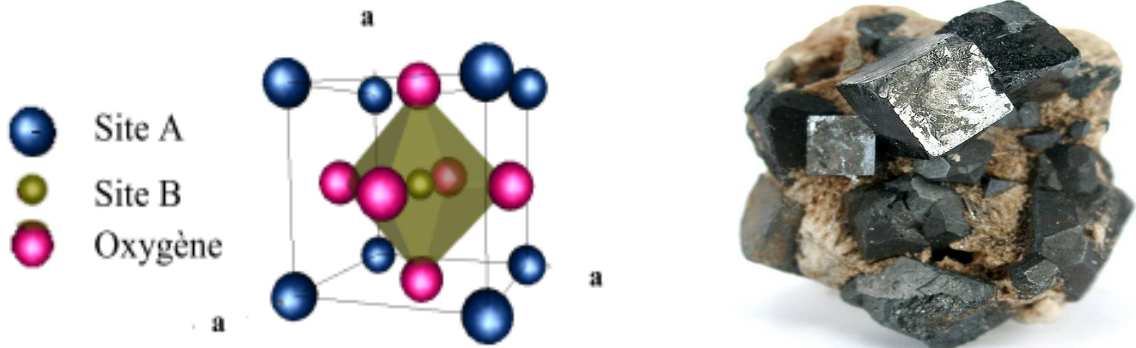


Figure I.1: Structure cristalline de type pérovskite

I.1.2 Doubles pérovskites

Les doubles pérovskites de formule $A_2BB'O_6$ ont été découvertes au début des années 50 [10]. La différence entre une double et une simple pérovskite est la disposition des métaux de transition aux coins de la maille cristalline, tel qu'illustré dans la figure I.2. Une simple pérovskite aura le même métal de transition dans tous ses coins, alors qu'une double pérovskite en aura deux différents en alternance, suivant les trois axes cristallins définie par les arêtes du cube.

Cette famille de composés se divise en deux sous-familles: les composés ordonnés sur le site A de formule $AA'B_2O_6$ et ceux ordonnés sur le site B de formule $A_2BB'O_6$. Dans le cas de la deuxième sous-famille, l'ordre sur le site B se manifeste par une alternance des métaux de transitions selon les trois directions de l'espace. La maille utilisée dans les descriptions cristallographiques de $A_2BB'O_6$ comme la structure idéale de Ba_2XNbO_6 (figure. I.2) qui fait l'objet l'étude de cette thèse, est une structure cubique à face centrée ($2a_p \times 2a_p \times 2a_p$), les cations A sont en général des métaux alcalino-terreux ou des lanthanides et sur les sites B, on trouve deux métaux de transition entourés par les anions oxyde formant ainsi des octaèdres BO_6 et $B'O_6$ joints par les sommets [11-15]. Selon l'arrangement de ces octaèdres dans le cristal, on peut distinguer trois situations: arrangement aléatoire, arrangement ordonné par couches alternées $BO_6/B'O_6/BO_6$, et arrangement ordonné par une alternance tridimensionnelle.

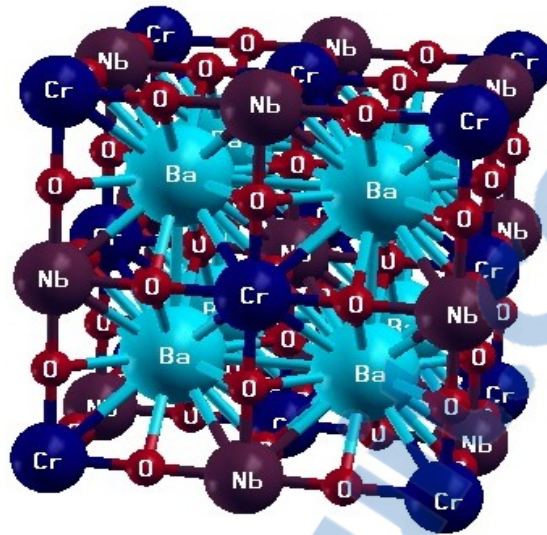


Figure I.2: Structure cristalline d'une double pérovskite cubique à faces centrées.

Il existe aussi les triples pérovskites $A_2A'B_2B'O_9$ comme $La_2SrCo_2FeO_9$ et La_3BaMnO_9 . La pérovskite double ordonnée en site A possèdent une structure en couches favorisée par la différence de taille des cations sur le site A. En effet, si l'on choisit de mettre sur le site A 50 % d'un gros cation (typiquement le baryum) et 50 % d'un petit cation (par exemple, *Nd*, *Pr*, *Sm* ou *Gd*) on aura une alternance de plans contenant du baryum et remplis d'oxygène alors que les plans contenant le lanthanide seront lacunaires en oxygène. En effet, le néodyme étant plus petit que l'ion baryum, il va préférer une coordination inférieure à 12. Par ailleurs, les acunes d'oxygène peuvent s'ordonner dans le plan du petit cation.

I.1.3 Les pérovskites en couches

Parmi les familles de pérovskites en couches, nous pouvons distinguer deux grandes familles de formule générale $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ et $A_nB_nO_{3n+2}$. Dans ce qui suit nous allons nous intéresser à la première famille puisque le composé $La_4Co_3O_9$ lui appartient.

I.1.3. a Les pérovskites en couches de type $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$

Les pérovskites en couches s'organisent généralement suivant un enchainement bidimensionnel et infini, selon les axes a^{\rightarrow} et b^{\rightarrow} , de structures pérovskite ABO_3 , au sein desquelles viennent se loger différents cations ou structures cationiques. Ces structures, édifiées à partir de couches de formule générale $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$, se caractérisent par l'empilement suivant l'axe c^{\rightarrow} de n octaèdres $[BO_6]$.

Au cœur de ces couches, les octaèdres sont joints par les sommets et la valeur de n définit l'épaisseur de la couche. La structure conventionnelle ABO_3 est d'ailleurs obtenue pour la valeur de $n = \infty$ et constitue le membre final des séries de structures pérovskites en bloc

Des structures en couches peuvent être formées à partir de la pérovskite. Au sein de cette famille, plusieurs variantes de structures pérovskites en bloc existent [16]. Celles-ci sont différenciables entre elles par le choix du motif séparant chaque bloc. Nous pouvons ainsi distinguer trois séries particulières de structures pérovskites en blocs qui se distinguent les unes des autres par la présence au cœur de la structure de n couches d'octaèdres $[BX_6]$ séparées les unes des autres par un ou deux plans de cations A' , ou par le motif $[A'_2X_2]$ (ces structures sont représentées sur la Figure I.3).

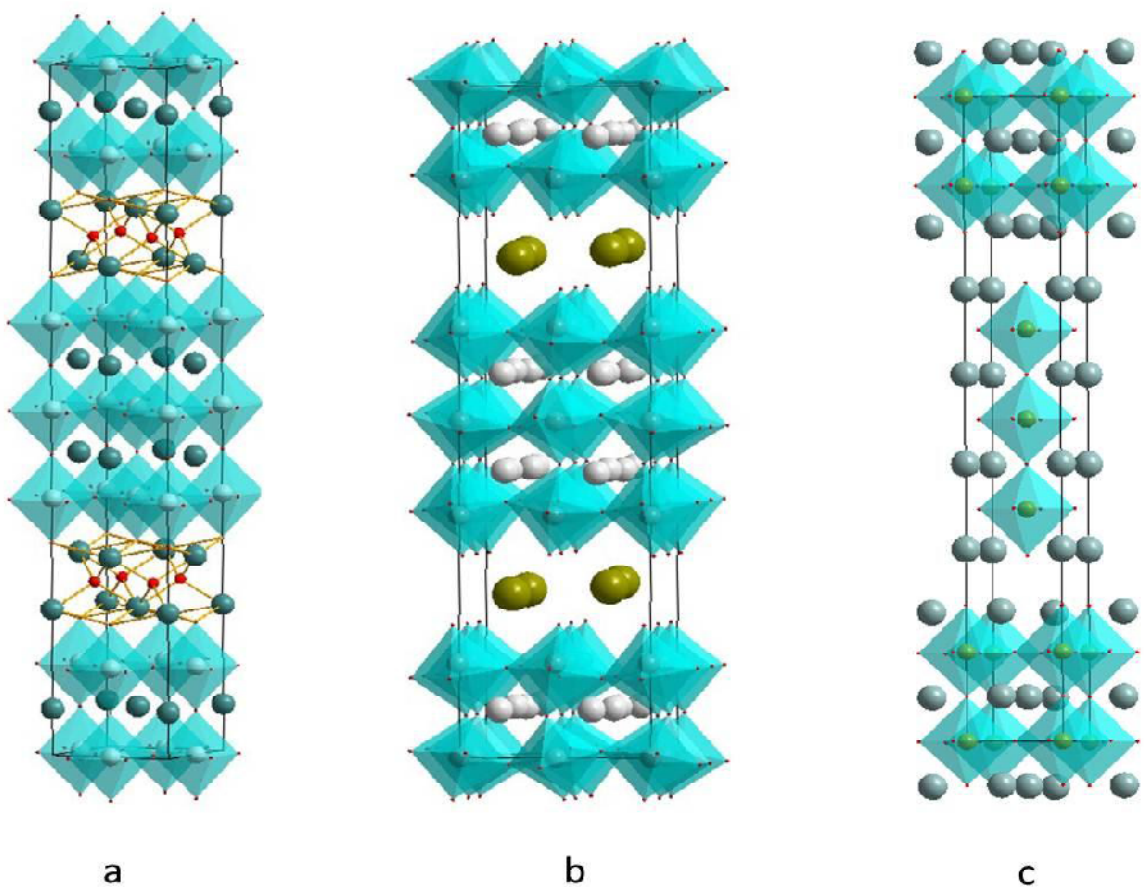


Figure I.3: Composés liés à la pérovskite en couches prise pour $n = 3$. (a) pérovskite de Ruddlesden–Popper, (b) pérovskite de Dion–Jacobson, (c) pérovskite d' Aurivillius [16].

Trois familles de structure largement étudiées sont habituellement nommées d'après leurs premiers chercheurs, citons:

1. famille de Ruddlesden–Popper $(A'X)(ABX_3)_n$,
2. famille de Dion–Jacobson $A'(A_{n-1}B_nX_{3n+1})$,
3. famille de Aurivillius $(A'_2X_2)(A_{n-1}B_nX_{3n+1})$,

où n indique la dimension du vide.

Par exemple si $n = 1$ signifie que le vide a une épaisseur d'octaèdre BX_6 et $n = 2$ présente deux épaisseurs octaédriques BX_6 , etc.

La grande variété structurale, ainsi que le choix et la stoechiométrie des cations qui occupent les sites A , A' et B offrent aux structures pérovskites et pérovskites en blocs ou couches une large gamme de propriétés physico-chimiques. Ces oxydes sont en effet largement étudiés pour la supraconductivité, la magnétorésistance colossale, la ferroélectricité, ou bien encore la catalyse.

- Les phases de type Ruddlesden-Popper $((A'X)(ABX_3)_n)$ sont toutefois plus complexes que celle de la pérovskite, car elles correspondent à l'empilement de n couches de type pérovskite alternant avec des couches de structure type $NaCl$ selon l'axe c , ce qui induit une forte anisotropie (voir figure I.4). Elles présentent des propriétés électroniques variées, qui peuvent être modulées en changeant la nature, la taille ou encore la valence des cations A et B , en contrôlant la non-stoechiométrie des sites cationiques et anionique, ou même en adaptant la dimensionnalité de la structure, c'est-à-dire en jouant sur la valeur de n [17].

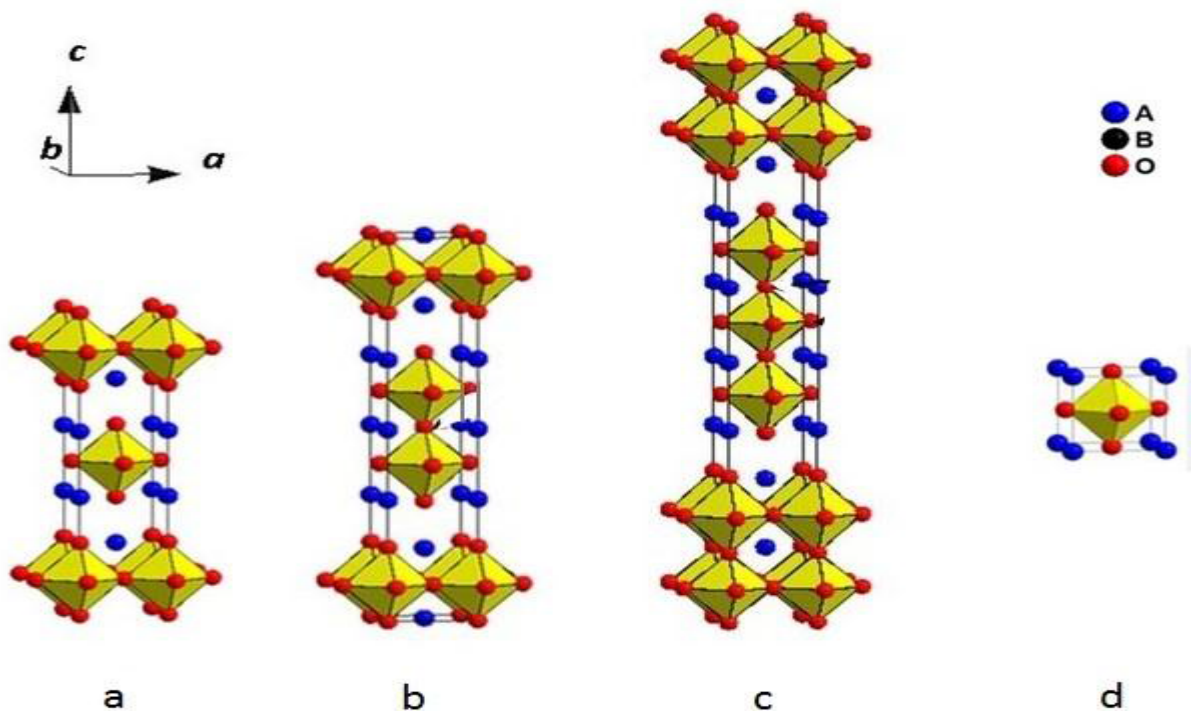
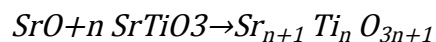


Figure I.4: Structure cristalline d'un oxyde Ruddlesden-Popper [18]

(a) $n = 1$, phase RP1 (ex: Sr_2TiO_4). (b) $n = 2$, phase RP2 (ex: $Sr_3Ti_3O_7$). (c) $n = 3$, phase RP3 (ex: $Sr_4Ti_3O_{10}$). (d) $n = \infty$, pérovskite idéale (ex: $SrTiO_3$)

À titre d'exemple, les composés du type Sr_2BO_4 ($n = 1$) avec $B = Ti, In$, $Sr_3B_2O_7$ ($n = 2$) avec $B = Ti, Co, Fe, Mn, Cr, Al, Ga, Ru, Cu...$, $Ca_4B_3O_{10}$ ($n = 3$) avec $B = Mn, Fe...$ cristallisent dans ces phases [19].

Le composé $(Ba_xLa_{1-x})_2CuO_4$ fût découvert par Bednorz et Muller en 1986 et qui présente de remarquables propriétés supraconductrices ($T_C \approx 30$ K) [20]. L'oxyde Sr_2RuO_4 comporte également de nombreux atouts. Synthétisé sous forme de monocristaux par Lichtenberg et al. [21], ce composé révèle une conductivité élevée le long de ses empilements et peut être présenté comme le premier substrat métallique employé pour la croissance épitaxiale de films minces supraconducteurs et est reconnu comme étant le seul composé supraconducteur ($T_C \approx 0.93$ K) exempt de cuivre [22].

- Les phases de formule générale $A'(A_{n-1}B_nX_{3n+1})$ tirent leur nom des publications de Dion et al. [23] et de Jacobson et al. [24], portant respectivement sur l'étude des composés du type $A'Ca_2Nb_3O_{10}$ ($n = 3$), où A' est un cation monovalent (Figure I.3 (b)) et sur les composés du type $KCa_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}$ pour lesquels $3 \leq n \leq 7$.

Notamment connus pour leur aptitude à incorporer des molécules inorganiques ou organiques [25, 26] au sein des empilements par intercalation [27], les composés de la série Dion-Jacobson ont également été étudiés pour leurs propriétés ferroélastiques. C'est le cas du composé $KCa_2Nb_3O_{10}$ ($n = 3$) qui possède une température de Curie T_C de l'ordre de 1000°C . Par ailleurs, parmi l'ensemble des groupes d'espace attribués aux composés de cette famille, un seul a été identifié comme étant non-centrosymétrique ($P21$). À ce titre, le composé $KSr_2Nb_3O_{10}$, reporté par Fang et al. [28] apparaît comme un candidat potentiel pour des applications ferroélectriques.

- Inspirées de la structure pérovskite classique et Découvertes en 1949 grâce aux travaux de B. Aurivillius [29-31], sur les composés à base de bismuth, dont le plus connu est l'oxyde $Bi_4Ti_3O_{12}$ [30-33]. Particulièrement étudiées pour leurs propriétés ferroélectriques, ces phases sont reconnues pour leurs constantes piézoélectriques élevées [34], ainsi que pour leur bonne résistance à la fatigue [35]. Ces propriétés en font des candidats potentiels pour le remplacement des composés pérovskites à base de plomb [$PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT), ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$ (PMN), ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$ - $PbTiO_3$ (PMN-PT)...)] dans les dispositifs électriques ou électroniques. leur structure est décrite comme l'intercroissance ordonnée de blocs de structures pérovskites et de couches $(Bi_2O_2)^{2+}$ de type fluorine. Les similitudes observées dans l'organisation des plans anioniques et des paramètres de maille de ces deux structures, favorisent l'insertion suivant l'axe \vec{c} des couches $(Bi_2O_2)^{2+}$ au sein de l'édifice. De formule générale $(Bi_2O_2)^{2+} [A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$, les phases de la série Aurivillius se caractérisent, à l'instar

de la structure pérovskite traditionnelle, par un empilement de couches bidimensionnelles d'octaèdres $[BO_6]$, dont le nombre n , qui sépare deux feuillets $(Bi_2O_2)^{2+}$ suivant la direction \vec{c} , est généralement compris entre 1 et 8 [36].

I.2 Distorsions de la structure idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 , comme il existe aussi des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques. Trois mécanismes peuvent être à l'origine de ces déformations:

- ❖ déformation des octaèdres (BO_6).
- ❖ déplacements des cations (B) dans les octaèdres.
- ❖ inclinaison des octaèdres.

Les deux premiers sont la conséquence des instabilités électronique (ex. Jahn-Teller). Le troisième peut être réalisé par inclinaison (ou tilting) des octaèdres rigides, reliés par le sommet. Ce type de déformation est observé lorsque le rayon du cation A est petit.

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm3m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique ou même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion **B** qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin suivant :

- les 3 axes d'ordre 4 (**L4**) dans la phase quadratique ;
- les 6 axes d'ordre 2 (**L2**) dans la phase orthorhombique,
- les 4 axes d'ordre 3 (**L3**) dans la phase rhomboédrique (figure I.5).

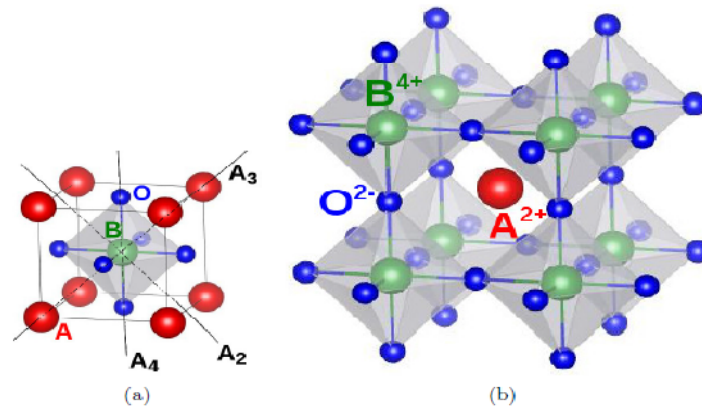


Figure I.5: Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABO_3 cubique. (a) Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes, (b) Octaèdres d'oxygènes BO_6 dans la maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

I.3 Diagramme de phases des pérovskites ordonnées sur le site A

Les matériaux peuvent être isolants, semi-conducteurs ou même métalliques en fonction du taux de substitution. Comme ils peuvent être aussi soit ferromagnétiques soit antiferromagnétiques, et dans ce dernier cas, ils peuvent être décrits par différents modes (A , G , CE ...). La même richesse de propriétés physiques est rencontrée dans d'autres systèmes, et l'un des facteurs majeurs qui déterminent leurs propriétés, est la taille moyenne des cations sur le site A .

Ainsi, on peut avoir des systèmes présentant un r_A faible, pour lesquels le caractère isolant antiferromagnétique est prédominant (exemple $Y/CaMnO_3$), ou des systèmes présentant un r_A grand (cas des composés $La/BaMnO_3$), dans lesquels prédomine un caractère conducteur ferromagnétique.

Le composé $LaBaMn_2O_6$ cristallise dans le groupe d'espace quadratique $P4/mmm$. Sa structure est caractérisée par un angle moyen $Mn-O-Mn$ très proche de 180° , favorisant donc les interactions de double échange et conduisant à un état fondamental ferromagnétique, avec une température de Curie de $335K$ [37]. Lorsque la taille de la terre rare diminue, dans le cas des composés au Pr et Nd , les interactions ferromagnétiques sont déstabilisées, ce qui fait qu'à basse température ces composés deviennent antiferromagnétiques.

Pour les composés au Sm , Eu et Gd , le domaine ferromagnétique disparaît complètement. Ces composés sont caractérisés par un ordre de charges et, à plus basse température, par un ordre antiferromagnétique.

Pour les petites terres rares (Tb , Dy , Y et Ho), on constate que l'ordre de charges est encore plus stable. En dehors des deux transitions déjà mentionnées (T_{CO} et T_N), Nakajima et al. [38]

ont observé, dans leurs mesures DSC, au dessus de la T_{CO} , un pic endothermique, dont ils ont attribué l'origine à une nouvelle transition structurale [39].

Ces auteurs ont rassemblé tous ces résultats dans un diagramme représenté sur la Figure 1.6 [40].

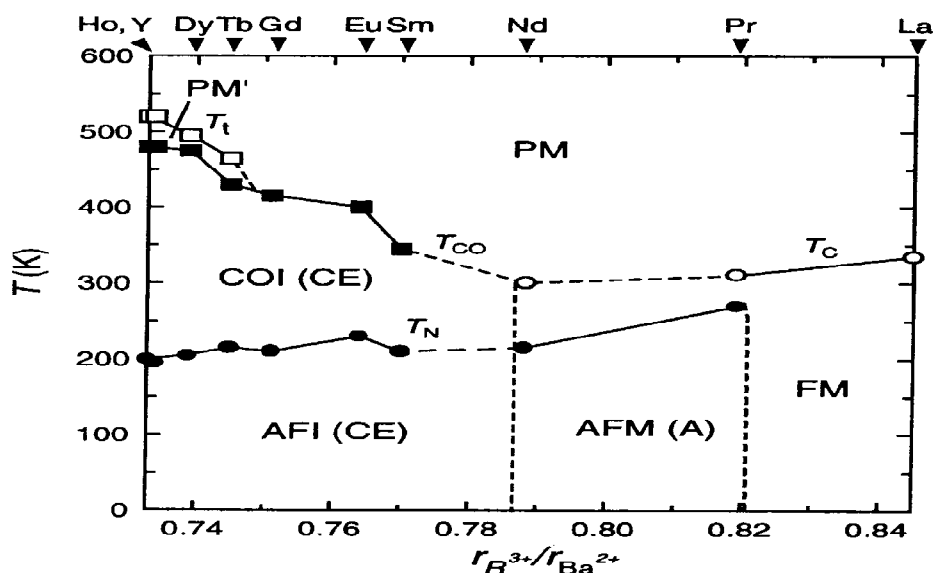


Figure 1.6: Diagramme de phases pour les systèmes ordonnés $RBaMn_2O_6$ [40].

I.4 Facteur de tolérance

Le facteur de tolérance est relatif à l'espace disponible au centre de la cage d'oxygène. Il est relié aux dimensions des atomes considérés et aux distances entre eux. Mathématiquement et en se basant sur des considérations géométriques simples, V. M. Goldschmidt a proposé [41],

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (\text{I.1})$$

Pour les doubles pérovskites par [42, 43]

$$t = \frac{2(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_{B'} + 2R_O)} \quad (\text{I.1a})$$

R_A , R_B , $R_{B'}$ et R_O correspondent aux rayons des élément A , B , B' et l'oxygène; cette relation n'étant valable que si la stœchiométrie en oxygène est respecté [44] (voir tableau I.1).

	$0.75 < t < 1.06$			
$t < 0.75$	Pérovskite			$t > 1.06$
ilménite	$0.75 < t < 0.96$	$0.96 < t < 0.99$	$0.99 < t < 1.06$	Hexagonal
	distorsion orthorhombique	distorsion rhomboédrique	Cubique	

Tableau I.1: Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [44].

La stabilité de la structure dépend aussi de la polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite ionique).

I.5 Quelques applications et résultats expérimentaux des pérovskites

La structure très particulière des pérovskites est à l'origine de nombreuses recherches dans des domaines variés de la physique et leurs applications (Tableau I.2)[45]. On a découvert par exemple dès les années 1940 que des céramiques de synthèse de structure pérovskite comme le titanate de baryum ($BaTiO_3$) avaient de remarquables propriétés piézo-électriques, c'est-à-dire qu'elles se polarisaient électriquement aisément sous l'action de contraintes mécaniques. Les titano-zirconates de plomb (ou *PZT*) ont des coefficients piézo-électriques cent fois supérieurs à ceux des cristaux de quartz naturels. Les micromanipulateurs de précision utilisés en optique adaptative pour déformer des miroirs et optimiser ainsi les observations astronomiques en sont un exemple. Des monocristaux de type pérovskite ont été plus récemment fabriqués avec des propriétés piézo-électriques encore plus intéressantes. Certains oxydes de structure pérovskite (par exemple le niobate de potassium $KNbO_3$, $SrCoO_3$ ou bien comme $LaCoO_3$) sont des matériaux ioniques de constantes diélectriques élevées qui possèdent une polarisation électrique intrinsèque, qu'un champ électrique extérieur peut faire basculer d'une direction à une autre. Ce caractère, appelé « ferroélectrique », est décrit par le cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué (rappelons que, en physique, on appelle hystérésis la persistance d'un phénomène lorsque cesse la cause qui l'a provoqué). La ferroélectricité des pérovskites leur ouvre de nombreuses applications en microélectronique, comme la réalisation de filtres ou de condensateurs dont les propriétés peuvent être ajustées avec la composition chimique du matériau. Ses oxydes mixtes offre les avantages d'une activité catalytique comparable à celle des catalyseurs à base de métaux nobles d'un prix de revient plus faible, d'une utilisation à haute température et d'une résistance à la désactivation. Parmi eux nous citons $LaFeO_3$ [46]. le $SrTiO_3$ est chimiquement relativement stable, et il peut être utilisé pour des dépôts à haute température Il est utilisé en microélectronique, sous forme de monocristal en tant que substrat, ou sous forme de céramique pour ses propriétés diélectriques. Il possède une constante diélectrique élevée égale à 300 K. A très basse température (inférieure à 0.25 K), il devient piézoélectrique et supraconducteur. Sa température de fusion est en effet de 2350 K environ [47-48]. Les oxydes de type pérovskite qui présentent de fortes activités catalytiques dans divers champs d'applications et une stabilité thermique élevée sont considérés comme de catalyseurs potentiels en substitution aux métaux nobles tels que le platine et le palladium. La découverte

en 1986 de l'état supraconducteur de certaines céramiques issues de pérovskites a révolutionné la physique des solides.

Propriétés		Applications
Pyroélectricité		Détecteurs thermiques
		Imageurs IR
Piézoélectricité	Directe	Déformation champ électrique: Générateurs d'impulsion haute tension (allumage des gaz, briquets) Capteurs (accéléromètres, imageurs IR, télécommande, microphones, hydrophones)
	inverse	Champ électrique Déformation: Transducteurs ultrasonores de puissance (nettoyage ultrasonore, projecteurs sonar en acoustique sous-marine) Actuateurs Moteurs piézoélectriques (ultrasonore) Imprimante jet d'encre
	mixte	Capteur sonar Filtres électromécaniques
Ferroélectricité		Condensateurs , Déphaseurs H , Filtres ultrasonores Transducteurs ultrasonores, Mémoires non volatiles Diodes optiques, Doubleurs Modulateurs
Anti ferroélectricité		Transducteurs, Condensateurs de stockage d'énergie

Tableau I.2 : Quelques applications des matériaux pérovskites.

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X faite par Shan et al (2001) [49] de la double pérovskite Ba_2ScNbO_6 a permis d'observer des raies de diffraction correspondant à la structure ordonnée et stable $Fm-3m$ (figure I.7).

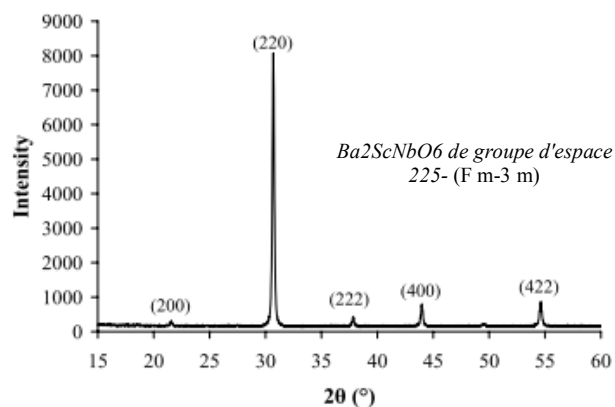


Figure I.7: Diagrammes DRX du Ba_2ScNbO_6 synthétisé à $1600^\circ C$ pendant 140 heures [49].

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A , B ou B' . Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des cations occupant ces sites. La recherche bibliographique faite sur quelques résultats expérimentaux sur les substitutions de l'élément B qui montre que ce changement n'influe pas sur la structure (Ba_2FeNbO_6 , Ba_2ScNbO_6 ,.....) (voir tableau I.3).

D'un point de vue expérimental, plusieurs études ont été menées dans ce contexte. Les premiers travaux effectués remontent à ceux de Longo et Ward en 1961 [50]. Cependant ce n'est qu'après la publication en 1998 d'un article de Kobayashi dans Nature [51] sur Sr_2FeMoO_6 , que la communauté scientifique s'est focalisée sur ce matériau. Kobayashi prédisait que ce matériau possède des propriétés intéressantes, à savoir la demi-métallicité, combinée à une température de Curie élevée [52]. La croissance de ce matériau par ablation laser pulsée a permis la croissance de couches minces d'oxydes complexes à l'aide d'une cible du matériau afin de les intégrer dans des jonctions tunnel. De plus, les moments de spin du fer et du molybdène ont pu être mesurés (resp. 3.05 et -0.32 μ_B) tout en confirmant leur alignement antiparallèle [53].

Composé	Facteur de tolérance	Groupe d'espace	Type de diffraction	references
Ba_2FeNbO_6	1.044	$Fm-3m$	XRPD	50
Ba_2FeTaO_6	1.042	$Pm-3m$	XRPD	51
Ba_2ScNbO_6	1.021	$Fm-3m$	XRPD	49
Sr_2AlNbO_6	1.020	$Fm-3m$	XRPD	51, 52
Ba_2ScTaO_6	1.019	$Fm-3m$	XRPD	51
Sr_2CoNbO_6	1.016	$Pm-3m$	XRPD	53
Sr_2AlTaO_6	1.018	$Fm-3m$	NPD	51, 52
Sr_2CoTaO_6	1.013	$I4/mcm$	XRPD	51
Ba_2InTaO_6	1.006	$Fm-3m$	XRPD	51
Sr_2CrTaO_6	0.991	$I4/m$	NPD	51
Sr_2GaTaO_6	0.990	$I4/m$	NPD	54
Sr_2MnNbO_6	0.985	$I4/mcm$	NPD	55
Sr_2FeNbO_6	0.985	$Pbnm (Pnma)$	XRPD	50
Sr_2FeTaO_6	0.983	$Pnma$	NPD	56
Ba_2YNbO_6	0.980	$Fm-3m$	NPD	54
Ca_2AlNbO_6	0.965	$P2_1/n$	XRPD	57
Sr_2ScNbO_6	0.963	$P2_1/n$	NPD	54
Ca_2AlTaO_6	0.963	$P2_1/c (P2_1/n)$	XRPD	58
Sr_2ScTaO_6	0.961	$P2_1/n$	XRPD	51
Ca_2CrNbO_6	0.940	$P2_1/n$	XRPD	50
Ca_2GaTaO_6	0.936	$P2_1/n$	XRPD	51
Ca_2MnNbO_6	0.931	$Pbnm (Pnma)$	XRPD	59
Ca_2FeNbO_6	0.931	$P2_1/n$	XRPD	51
Sr_2YNbO_6	0.925	$P-1$	NPD	54
Sr_2YTaO_6	0.923	$P-1$	NPD	51
Ca_2CrTaO_6	0.902	$P2_1/n$	NPD	51

Tableau I.3: comparaison entre le groupe d'espace et le facteur de tolérance pour 26 composés [54].

Les matériaux qui, présentent un ordre électrique et magnétique sont des multiferroïques magnétoélectriques. Ils présentent un très grand potentiel pour différentes applications [55]. Leurs propriétés à la fois ferroélectrique et ferromagnétique pourraient constituer un grand atout dans le domaine du stockage de l'information [56]. En effet, le couplage magnétoélectrique pourrait permettre la modification de l'état magnétique du matériau par l'application d'un champ électrique plutôt qu'un champ magnétique. Différentes mesures effectuées sur des La_2NiMnO_6 (LNMO) sont mentionnées dans la littérature. ils ont permis de mettre en évidence un ordre ferromagnétique à courte portée au dessus de la température de Curie (entre T_C et 400 K) à l'aide de mesures de spectroscopie Raman et FMR en fonction de la température [57, 58]. Cet ordre à courte portée est considéré responsable de la résonance ferromagnétique observée au dessus de la température de Curie. Des mesures de résonance ferromagnétiques FMR ont également fait ressortir la présence de deux phases magnétiques dont l'origine n'est pas clairement expliquée [59].

Leurs propriétés multiferroïques ont été caractérisées, tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle nanométrique pour la double pérovskite Bi_2FeCrO_6 qui a été préparés par ablation laser pulsée (PLD) [60]. Il avait été prédit par des calculs ab-initio que le Bi_2FeCrO_6 devait posséder des propriétés multiferroïques intéressantes, mais ce matériau n'avait jamais été synthétisé expérimentalement. Les couches minces épitaxiales monophasées obtenues présentent de bonnes propriétés magnétiques et ferroélectriques, même à température ambiante, dépassant les attentes fondées sur les prédictions théoriques. Il a été démontré que les propriétés magnétiques sont régies à la fois par la contrainte épitaxiale stabilisant la structure, et renforçant les interactions de super-échange entre les cations magnétiques et par l'ordre cationique des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} le long de la direction $\langle 111 \rangle$. Du côté théorique beaucoup d'études ont été faites. Satadeep Bhattacharjee et al [61] ont utilisé une méthode du premier principe (PPPW) dans le cadre de la fonctionnelle de densité afin d'étudier le composé Bi_2CoMnO_6 . Pour cela ils ont utilisé le potentiel d'échange et de corrélation de Perdew-Becker-Erzenhof avec l'approximation de gradient généralisé (GGA+U). L'anisotropie des tenseurs de charge dynamiques reflète une structure à faible symétrie. Les fréquences des phonons qui dépendent de la structure magnétique indiquent la présence d'un faible couplage spin-phonon. En utilisant la méthode Berry, la polarisation ferroélectrique spontanée est de $5.88 \text{ cm } \mu \text{ C}^{-2}$, qui est proche de la valeur expérimentale observée pour un composé similaire, Bi_2NiMnO_6 .

Hornng-Tay Jeng et G. Y. Guo ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques des doubles pérovskites Sr_2FeMoO_6 , Sr_2FeReO_6 , et Sr_2CrWO_6 en utilisant la méthode FP-LMTO

et en considérant l'approximation de la densité de spin local ($LSDA+U$ et $GGA+U$) comme terme d'échange et de corrélation. Leurs résultats montrent que les trois pérovskites possèdent des moments magnétiques $4 \mu_B$, $3 \mu_B$, $2 \mu_B$ respectivement [62].

Woermann et Muan en 1970 ont été les premiers à proposer un modèle de structure en couches en synthétisant le composé $Ca_3Co_4O_9$ sous forme de monocristal [63]. En 1999, Li et al l'on proposé comme étant un matériau thermoélectrique potentiel pour la conversion d'énergie [64].

Masset *et al* décrivent le composé $Ca_3Co_4O_9$ comme un oxyde en couches (misfit) [65]. Malgré ces différents résultats remarquables, le nombre de travaux publiés sur des monocristaux $Ca_3Co_4O_9$ reste très limité, notamment en ce qui concerne l'étude de leurs propriétés de transport. Haeni et coll. sont les premiers à synthétiser les cinq premiers termes de la série de films minces de structure type Ruddlesden-Popper, à savoir $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ pour les membres de $n = 1$ jusqu'à 5 (Sr_2TiO_4 , $Sr_3Ti_2O_7$, $Sr_4Ti_3O_{10}$, $Sr_5Ti_4O_{13}$ et $Sr_6Ti_5O_{16}$), par épitaxie par jets moléculaires sur des substrats de $SrTiO_3$ (001) [66] (figure I.8). Les trois premiers termes présentent une phase presque pure, tandis que les deux derniers présentent des défauts de croissance et des joints de grains en antiphase.

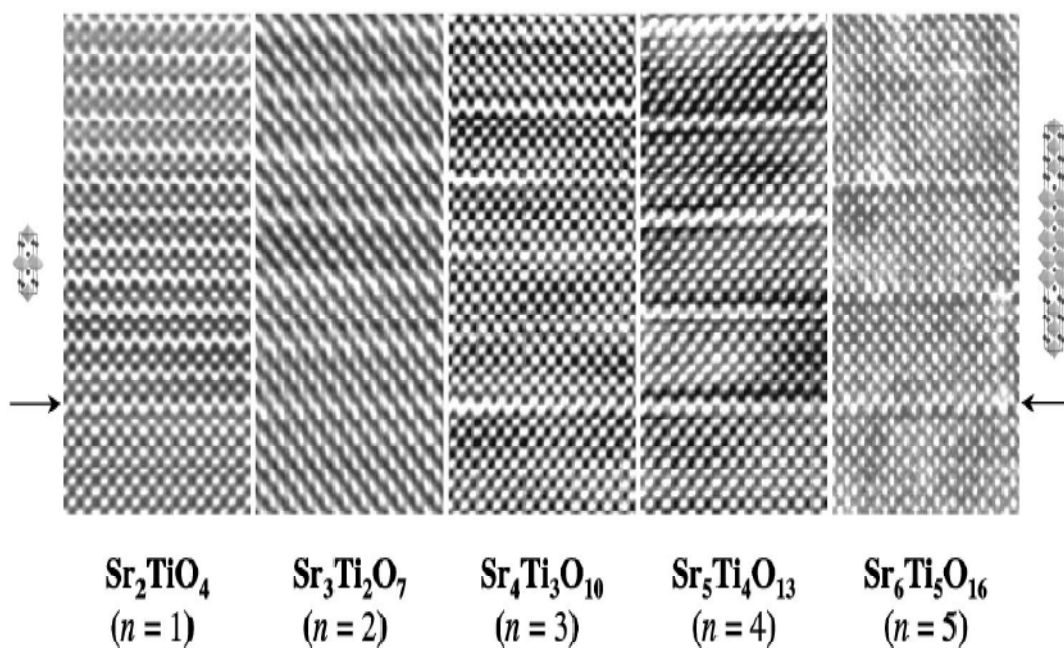


Figure I.8: Images de microscopie électronique en transmission de haute résolution pour, de gauche à droite, les films de $n = 1$ (Sr_2TiO_4), $n = 2$ ($Sr_3Ti_2O_7$), $n = 3$ ($Sr_4Ti_3O_{10}$), $n = 4$ ($Sr_5Ti_4O_{13}$) et $n = 5$ ($Sr_6Ti_5O_{16}$) déposés sur des substrats de $SrTiO_3$ (001) (les flèches marquent la position de l'interface film-substrat, et la structure correspondant aux membres de $n = 1$ et 5 est indiquée à côté des images correspondantes) (figure issue de [66])

I.6 Applications des Oxydes pérovskites en thermoélectricité

Les effets thermoélectriques sont découverts au cours du 19^e siècle dont les plus « connus » sont l'effet Seebeck qui permet de transformer un gradient de température en gradient de potentiel électrique, et l'effet inverse, l'effet Peltier. Mais il existe de nombreux autres effets thermoélectriques, associés à l'application simultanée d'un champ magnétique ou d'un courant électrique, tels l'effet Nernst, l'effet Thomson ou l'effet Ettinghausen [67]. Ces différents effets thermoélectriques sont très étudiés en physique de la matière condensée, car ce sont des propriétés de transport extrêmement sensibles à la structure électronique du matériau. Ils constituent de bonnes sondes d'étude des porteurs, de leur densité d'états et de leurs différents mécanismes de diffusion (diffusion des charges sur le réseau atomique via les phonons, diffusion par les spins, diffusion entre charges).

Ces deux effets permettent des applications dans le domaine de la récupération d'énergie (la chaleur récupérée pouvant générer de l'électricité via un thermogénérateur) ou pour le refroidissement (via des modules Peltier). L'intérêt pour la thermoélectricité ne cesse d'augmenter dû aux préoccupations environnementales. Ces générateurs sont constitués de matériaux semi-conducteurs reliés électriquement en série et thermiquement en parallèle. La simplicité de cet assemblage procure à ces générateurs une très grande fiabilité car, aucune pièce n'étant mobile, ceux-ci ne produisent pas de vibrations.

Les effets thermoélectriques ont été mis en évidence d'abord dans les conducteurs métalliques puis dans les semi-conducteurs. En 1950, Abraham Ioffe a découvert que les semi-conducteurs dopés ont un effet thermoélectrique plus élevé que les autres matériaux.

Des exemples d'applications de la thermoélectricité en source d'énergie comme des générateurs thermoélectriques qui ont été développés avec succès depuis 1962 pour alimenter sur de longues périodes (plus de 22 ans pour certaines missions) les sondes spatiales de la NASA (Voyager I et II, Galiléo, Cassini...). L'utilisation de la thermoélectricité pour convertir un flux de chaleur en courant électrique permet d'envisager de nombreuses applications prometteuses en matière économique et environnementale. En effet, la chaleur perdue par de nombreux systèmes pourrait être utilisée en tant que source d'énergie : par exemple, dans le secteur automobile, la conversion de la chaleur perdue en sortie de pots d'échappement permettrait de soulager partiellement l'alternateur et ainsi de réduire sensiblement la consommation de carburant. Dans le cas des réfrigérateurs, l'effet Peltier offre la possibilité de générer le froid en utilisant l'énergie électrique. De nombreux systèmes de réfrigération portables utilisent d'ores et déjà des modules thermoélectriques. Le principal avantage par rapport aux systèmes classiques est l'absence de pièces mobiles qui garantit une plus grande

fiabilité des dispositifs. De plus, l'absence de gaz nuisible contribue à la préservation de l'environnement. Malheureusement, les systèmes de réfrigération ou de génération thermoélectrique présentant des rendements trop faibles, leurs coûts ne les rend pas attractifs d'un point de vue commercial. Une recherche importante doit donc être envisagée afin de trouver des matériaux thermoélectriques performants capables de concurrencer les systèmes actuels.

L'utilisation d'oxydes permettrait alors de combler le manque de matériaux thermoélectriques performants et stables dans une plus large gamme de température. En effet les oxydes de métaux de transition présentent en général une grande stabilité à l'air, à haute température. Mais ce n'est que depuis le début des années 90 que les oxydes ont été identifiés comme matériaux thermoélectriques potentiels. En effet, la théorie des bandes menant à une faible quantité de porteurs n'encourageait pas les travaux de recherche sur les oxydes comme candidats thermoélectriques.

Le composé $LaCrO_3$ de type p dopée au Sr possède un facteur de mérite (ZT) de 0.14 à 1600 K [68], le $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ de type n présentant une valeur de ZT voisine de 0.3 à 1273 K [69].

Il faut attendre la découverte d'un facteur de mérite élevé (avoisinant 0.83) dans le composé Na_xCoO_2 , qui a rendu plus clair le potentiel énergétique de cet oxyde dans le domaine de la conversion [70], pour que débutent de nombreuses recherches sur les oxydes. Comme le montre la Figure I.9, les résultats obtenus sur certains composés oxydes sont très encourageants car ils présentent pour certains des facteurs ZT supérieurs aux autres matériaux conventionnels.

Le monocristal de l'oxyde $Ca_3Co_4O_9$ fut synthétisé par Woermann et Muan en 1970 [63] et un modèle de structure en couches a été ainsi proposé pour la première fois. Dix neuf ans plus tard, Li *et al.* [71] montrèrent que les phases $Ca_9Co_{12}O_{28}$ et $Ca_3Co_4O_9$ sont isostructurales de $Ca_2Co_2O_5$ avec des lacunes en oxygène, et proposèrent le composé $Ca_3Co_4O_9$ comme candidat potentiel pour des applications thermoélectriques. Néanmoins, ce nombre était suffisant pour déclencher de nombreux travaux sur les matériaux poly cristallins de $Ca_3Co_4O_9$ et même passer au stade de réalisation des générateurs thermoélectriques à base des céramiques de cet oxyde.

Les matériaux intermétalliques font l'objet de plusieurs travaux ces dernières années, pour leurs performances à basse et moyenne température ($T < 800K$). Par exemple, Berardan *et al.* ont obtenu des facteur de mérite ZT égaux à 1.4 à 800 K pour $Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ [72]. Un autre travail a été reportée très récemment par Bérardan pour le matériau oxyde massif de type n , In_2O_3 dopé au Ge , ou la valeur de $ZT = 0.45$ à 1273 K.

La figure I. 9 illustre l'évolution des valeurs de ZT depuis 1990. La tendance ascendante de l'efficacité thermoélectrique des oxydes explorés durant ces dernières années démontre à la fois les potentialités énergétiques que peut présenter cette famille des matériaux et l'intensité des travaux menés. Elle montre que l'efficacité des oxydes polycristallins de type p est généralement plus élevée que celle des oxydes de type n . Les résultats pour certains composés sont très encourageants car des niveaux d'efficacité supérieurs à ceux des matériaux conventionnels ont été obtenus, avec une stabilité des performances dans une gamme plus large de température. En effet, certains d'entre eux présentent une grande stabilité thermique et chimique sous air, à haute température, et/ou l'avantage de la non-toxicité des constituants. différentes formulations oxydes ont été identifiées comme prometteuses pour des applications en thermoélectricité, notamment les composés de formulation $CaMnO_3$ dopée. Le matériau qui nous intéresse dans ces travaux est l'oxyde de cobalt $La_3Co_4O_9$. C'est un composé qui fait partie de la famille des oxydes de pérovskites en couches [73].

Cette recherche de nouveaux matériaux nécessite un travail très interdisciplinaire, alliant chimistes, physiciens, thermiciens... et a déjà permis une forte augmentation des performances, puisque des valeurs de ZT proches de 1.9 à 2.2 ont été rapportées comme le montre la figure I.9. Ces exemples montrent qu'il est intéressant d'aller au-delà de la physique classique des semi-conducteurs, et qu'une compréhension plus microscopique des phénomènes est à présent envisageable grâce aux progrès des techniques expérimentales (techniques de synthèse pour modifier la micro ou la nanostructure, étude de la structure de bandes par photo émission, mesure du spectre de phonons par diffusion de neutrons...) et aux développements théoriques récents (développement de la formule de Kelvin, amélioration des calculs de structure de bandes...).

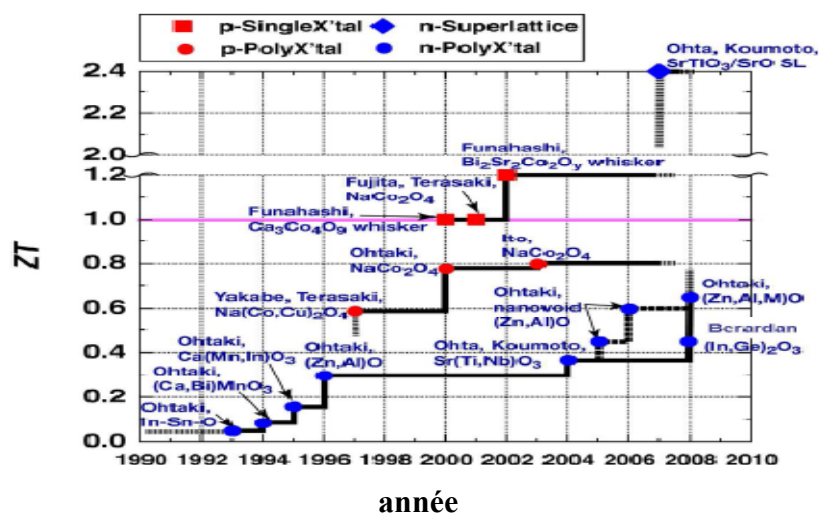


Figure I.9 : Evolution des valeurs de ZT pour différents oxydes depuis 1990 [73].

References bibliographiques

- [1] Navrotsky, A. & Weidner, D.J; American Geophysical Union: Washington, DC, Vol. 45, (1989).
- [2] L. Ranno, A. Llobet, R. Tiron, and E. Favre-Nicolin. *Applied Surface Science*, 188(1-2):170–175, cited By (since 1996)50 (2002).
- [3] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B*, 54:15149–15155 (1996).
- [4] D.M. Smyth. *Annu.Rev. Mater. Sci.*, 15, p. 329 (1985).
- [5] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [6] A. F. Wels, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1962).
- [7] R. Ward, *Miscel Metal Oxides*, Clarendon Press, Oxford (1966).
- [8] Hippler, k. *Acta crystallographica*,. 46(5): p. 736-738 (1900).
- [9] Roehr, C., Crystal structure of calcium germanium oxide, Ca_3GeO_7 , 210: p. 798 (1995).
- [10] Anderson .M .T, Greenwood .K .B, Taylor. G. A and Poeppelmeier. K .R, *Prog. Solid State Chem.* **22**,197 (1993).
- [10]Tezuka, H., *Physica C*: 468(15-20): p. 1152-1154 5 (2008).
- [11] Choy. J. H, Park. J .H, Hong. S. T and Kim. D. K, *J. Solid State Chem.* **111**, 370 (1994).
- [12] Battle. P. D and Jones. C .W, *J. Solid State Chem.* **78**, 108 (1989).
- [13] Lopez. M. L, Veiga. M. L, Rodriquez-Carvajal. J, Fernandez. F, Jerez .A and Pico C *Mat. Res. Bull.* **27**, 647 (1992).
- [14] Groen. W. A and Ijdo. D. J. W *Acta Cryst. C* **43** 1033 (1987).
- [15] Cussen. E. J, Vente. J. F, Battle. P. D and Gibb. T. C, *J. Mat.Chem.* **7**, 459 (1997).
- [16] Schaak, R.E., T. E. Mallouk,. *Journal of Chemistry of Materials*, **14**(4): p. 1455-1471 (2002).
- [17] I. Sharma and D. Singh. *Bull. Mater. Sci.*, 21, 363 (1998).
- [18] Arumugam Manthiram, J.-H.K., Young Nam Kim, Ki-Tae Lee,. *J Electroceram*, 27: p. 93-107 (2011).
- [19] Elcombe, M.M., E.H. Kisi, K.D. Hawkins, T.J. White, P. Goodman, S. Matheson,. *Acta Crystallographica Section B*, **47**(3): p. 305-314 (1991).
- [20] Bednorz, J.G., K.A. Müller,. *Physik B Condensed Matter*, **64**: p. 189-193 (1986).
- [21] Lichtenberg, F., A. Cantana, J.M. Schlom, *Applied Physics Letters*, **60**(9): p. 1138-1140. (1992).
- [22]Maeno, Y., et al.,. *Nature*, (1994).
- [23] Dion, M., M. Ganne, M. Tournoux,. *Materials Research Bulletin*, **16**: p. 1429 (1981).
- [24] Jacobson A.J., J.W. J, J.T. Lewandowski, *Inorganic Chemistry*, **24**(23): p. 3727(1985).

- [25] Jacobson A.J., J.W. J., J. T. Lewandowski,. *Materials Research Bulletin*,. **22**(1): p. 45 (1987).
- [26] Gopalakishnan, J., V. Bhat, B. Raveau,. *Materials Research Bulletin*, **22**(3): p. 413 (1987).
- [27] Wang, C., K. Tang, D. Wang, Z Liu, L. Wang, Y. Zhu, Y. Qian,. *Journal of Materials Chemistry*, **22**(22): p. 11086-11092 (2012).
- [28] Liang, F., Z. Hui, Y. Run-zhang,. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, **17**(2): p. 22-25 (2002).
- [29] Aurivillius, B., *Arkiv for kemi*, **1**: p. 463-480 (1949).
- [30] Aurivillius, B., *Arkiv for kemi*,. **1**(58): p. 499-512 (1949).
- [31] Aurivillius, B., *Arkiv for kemi*, **2**(37): p. 519-527 (1950).
- [32] Fang, P.H., C.R. Robbins, B. Aurivillius, *Physical Review B*, **126**(3): p. 892 (1962).
- [33] Subbarao, E.C., *Physical Review*. **122**(3): p. 804-807 (1961).
- [34] Mihara, T., H. Yoshimori, H. Watanabe, C.A. Paz de Araujo. *Japanese Journal of Applied Physics*, **34**(9B): p. 5233-5239 (1995).
- [35] Desu, S.B., D.P. Vijay,. *Materials Science and Engineering: B*, **32**(1–2): p. 75-81 (1995).
- [36] Pirovano, C., M. S. Islam, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, *Solid State Ionics*,. **140**(1–2): p. 115-123 (2001).
- [37] F. Millange, V. Caignaert, B. Domenges, B. Raveau et E. Suard, *Chem. Mater.*,**10**, 1974-1983 (1998).
- [38] T. Nakajima, H. Kageyama et Y. Ueda, *J. Phys. Chem. Sol.*, **63**, 913 (2002).
- [39] T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa et Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**,2843-2846 (2002).
- [40] T. Nakajima, H. Kageyama, M. Ichihara, K. Ohoyama, H. Yoshizawa et Y.Ueda, *J. Sol. State. Chem*, **177**, 987-999 (2004).
- [41] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **14**, 477 (1926).
- [42] M. Musa Saad H.-E., *Solid State Commun.* **152**, 14 (2012).
- [43] C.M. Bonilla, D.A. Landinez, J. Arbey, E. Vera Lopez, J. Roa-Rojas, *Physica B* **398**, 208 (2007).
- [44] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, *Phys. Rev. B*, **68**, 144431 (2003).
- [45] Bouznit, Yazid. Ph.D. Dissertation , université de jijel (2007).
- [46] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol.4, VCH, Weinheim. Germany, (1998).
- [47] V. V. Lemanov, *Ferroelectrics*, vol. 265, (2002).

- [48] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y.-J. Shan et T. Nakamura, *P.R.L.* 82, no 17, p. 3540-3543 (1999).
- [49] Y. J. Shan, A. Ozeki, W. Luan, T. Nakamura & M. Itoh, *Ferroelectrics*. 264, 175-180, (2001).
- [50] J. Lango and R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 2816- 2818 (1961).
- [51] K. -I Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, *Nature* 395, 677-680 (1998).
- [52] K. -I Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 59, 11159-11162 (1999).
- [53] Etude d'un demi-métal: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ caractérisation du matériau massif et croissance de couches minces, 14 mai (2003).
- [54] P. W. Barnes, , Thesis (PhD), The Ohio State University, (2003).
- [55] C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland and G. Srinivasan, *Journal of Applied Physics*, 103, 031101 (2008).
- [56] A. Roy, R. Gupta et A. Garg, *Advances in Condensed Matter Physics*, 926290 (2012).
- [57] M. N. Iliev, H. Guo and A. Gupta . *Applied Physics Letters*, 90, 151914 (2007).
- [58] S. Zhou, L. Shi, H. Yang and J. Zhao, *Applied Physics Letters* 91, 172505 (2007).
- [59] S. Kazan, F. A. Mikailzade, M. ozdemir, S.B Akta, B. Rameev, A. Intepe, and A. Gupta, *Applied Physics Letters*, 97, 072511. (2010).
- [60] R. Nechache, C. Harnagea, A. Pignolet, F. Normandin, T. Veres, L.-P. Carignan, and D. Ménard, *Appl. Phys. Lett.* 89, 102902 (2006).
- [61] Satadeep Bhattacharjee, Olle Eriksson and Biplab Sanyal, *J. Phys. Condens. Matter* 24, 295901 (2012).
- [62] Horng-Tay Jeng and G. Y. Guo, *Physical Review B* 67, 094438 (2003).
- [63] E. Woermann, A. Muan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1455 (1970).
- [64] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, H. Yamada, *J. Mater. Chem.* 9, 1659 (1999).
- [65] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, *Phys. Rev. B*, 62, 166-175 (2000).
- [66] J. H. Haeni, C. D. Theis, D. G. Schlom, W. Tian, X. Q. Pan, H. Chang, I. Takeuchi, and X. D. Xiang. *Appl. Phys. Lett.* 78, 3292 (2001).
- [67] *Thermoelectrics Handbook: macro to nano*, édité par D.M. Rowe, CRC Press, Taylor and Francis (2006); B. Lenoir et al, « Thermoélectricité: des principes aux applications », dossier des Techniques de l'Ingénieur (mai 2010); C. Goupil et al, « Thermoélectricité - Thermodynamique et applications », dossier des Techniques de l'Ingénieur (avril 2013).

- [68] W.J. Weber, C.W. Griffin and L. Bates, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (4), 265–270 (1987).
- [69] M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Egushi, H. Arai, *J. Appl. phys*, 79, 1816, (1996).
- [70] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* 56, R12685 (1997).
- [71] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, H. Yamada, *J. Mater.Chem.*, 9, 1659 (1999).
- [72] D. Bérardan, E. Guilmeau, A. Maignan, B. Raveau, *Sol. Stat. Comm.*, 146, 97 (2003).
- [73] M. Ohtaki, 2nd workshop on anisotropic materials, Gebze (Turkey)(2008).

CHAPITRE II

Magnétisme

II.1 Perspectives historiques

Les historiens datent la découverte du magnétisme au 6ème siècle avant J.C. dans une région de la Grèce appelée « Magnésie ». La première application pratique semble être la boussole, inventée par les chinois bien plus tard, vers l'an 1000. Il existe d'ailleurs une légende des matériaux magnétiques, qui fait remonter leur découverte par les Chinois à 2 500 ans av. J.C. La pierre à aimant (magnétite: Fe_3O_4) aurait été utilisée à cette époque pour la fabrication de boussoles rudimentaires guidant les voyageurs dans les déserts.

Il faudra attendre le 19ème siècle pour que le magnétisme se développe rapidement, avec les découvertes d'Oersted, d'Ampère et de Faraday. Dès 1822 Barlow a construit le premier moteur électrique. On parle désormais « d'électromagnétisme » à cause de l'interaction électricité magnétisme. En 1895, Pierre Curie ouvre la voie d'une théorie moderne du magnétisme en distinguant le diamagnétisme du paramagnétisme et du ferromagnétisme. Il observe également le passage du ferromagnétisme au paramagnétisme quand la température augmente. Si la boussole a véritablement révolutionné la navigation au Moyen-âge, il est difficile de surestimer l'importance des matériaux magnétiques dans la société actuelle. Que l'on songe simplement à la production d'énergie électrique qui serait totalement impossible, à l'échelle que nous connaissons, sans la présence de tôle ferromagnétique dans les alternateurs.

II.2 Définitions du magnétisme

Les propriétés magnétiques d'un solide sont la conséquence de la contribution des électrons constituant le solide (grâce à leur propriétés quantiques), des angles de leurs moments de spin ainsi que ceux de leurs orbitales. Tout ceci constitue le moment magnétique. Ces électrons déterminent également la force des interactions entre les atomes dans le solide et c'est cette force qui est la base des différences de comportement magnétique observées. Selon l'arrangement de leurs dipôles magnétiques en l'absence et en présence d'un champ magnétique extérieur, les matériaux massifs peuvent être classés en différentes classes que nous allons définir séparément comme: diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique, ferrimagnétique et antiferromagnétique[1, 2].

II.2.a Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété générale de la matière atomique (matière constituée d'atomes), qui provoque l'apparition d'un champ magnétique faible dans le matériau, opposé à un champ magnétique appliqué. L'origine du diamagnétisme est un phénomène quantique

(Quantification de Landau), pouvant être expliqué par la modification du mouvement orbital des électrons autour du noyau atomique. Leurs susceptibilité magnétique reste pratiquement constante en variant la température (très faible et négative de l'ordre de -10^{-5} ou -10^{-6}). Le champ magnétique induit par ce phénomène est donc très faible. (figure II-1)

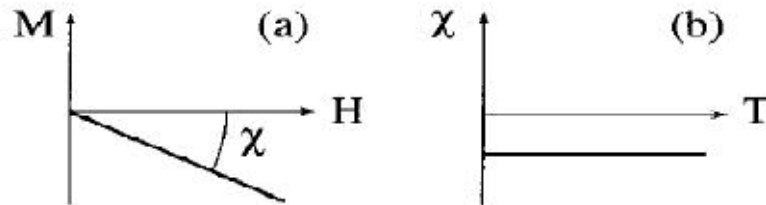


Figure II.1: Variations sous champ magnétique de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique pour une substance diamagnétique

II.2.b Paramagnétisme

Le paramagnétisme désigne le comportement d'un milieu matériel qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation orientée dans le même sens que le champ magnétique appliqué (Figure II-2- a). Cette aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée, (Figure II-2-b) . L'aimantation du milieu disparaît lorsque le champ d'excitation est coupé. Il n'y a donc pas de phénomène d'hystérésis comme pour le ferromagnétisme.

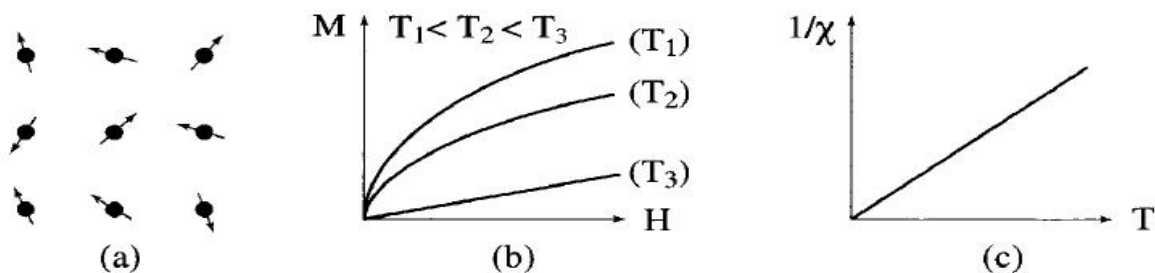


Figure II.2: Paramagnétisme des atomes libres

Au fur et à mesure que la température augmente les variations de l'aimantation en fonction du champ deviennent de plus en plus linéaire. La susceptibilité initiale, positive, est infinie au zéro absolu et décroît lorsque la température augmente. Elle est généralement de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} à température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température: c'est la loi de Curie (figure II-2-c). Notamment un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Néel et un

matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Curie.

II.2.c Ferromagnétisme:

Le ferromagnétisme désigne la capacité de certains corps de s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique extérieur et de garder une partie de cette aimantation à champ nul. Seules quelques substances se trouvent être ferromagnétiques. Les plus communes sont le fer, le nickel, le cobalt et la plupart de leurs alliages, certaines terres rares, et quelques minéraux naturels.

Dans une substance ferromagnétique, les interactions dites d'échange positives favorisent le parallélisme des moments magnétiques d'atomes voisins (figure II.3.a). Tout se passe alors comme si un champ magnétique, appelé champ moléculaire, alignait les moments (ce champ fictif nous sera utile pour décrire le ferromagnétisme, mais en réalité ce n'est pas un vrai champ magnétique). L'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique à haute température et devient infinie à une température caractéristique, appelée température de Curie T_c : c'est la loi de Curie-Weiss schématisée sur la (figure II.3.c)

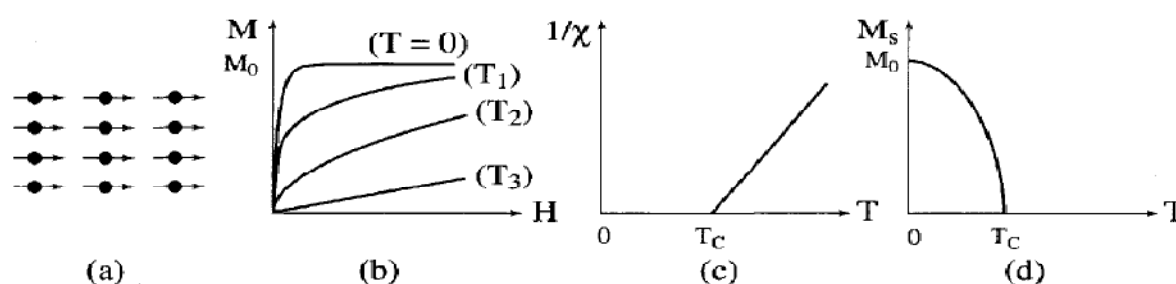


Figure II.3: Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_j < T_c < T_2 < T_3$) - (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

Une aimantation spontanée (M_s) apparaît en l'absence de champ appliqué qui atteint à température nulle sa valeur maximale M_0 , correspondant au parallélisme de tous les moments individuels (figures II.3.b et d). Malgré l'existence d'une aimantation spontanée en dessous de T_c , un morceau de matériau ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimanté: son moment magnétique peut être nul, on dit alors que le matériau est désaimanté. Ceci résulte du fait que l'intérieur du matériau est divisé en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss; chaque domaine, qui comporte un grand nombre d'atomes, est spontanément aimanté. D'un domaine à l'autre la direction des moments, c'est-à-dire de l'aimantation spontanée

locale, varie de sorte que le moment magnétique total de l'échantillon est nul. Cependant en appliquant un champ on modifie la répartition des domaines et il en résulte la variation de l'aimantation représentée par la dite première courbe d'aimantation ou cycle d'hystérésis (Figure II.4).

Sous des champs magnétiques suffisamment élevés, l'aimantation tend à se saturer. Les lois d'approche à la saturation dont il est en principe possible de déduire l'aimantation spontanée si l'on fait ensuite varier continuellement le champ appliqué entre deux valeurs extrêmes, $\pm H_0$ la variation de l'aimantation n'est plus réversible et décrit un cycle d'hystérésis. Outre une forte aimantation, la courbe de première aimantation ainsi que le cycle d'hystérésis comptent donné parmi les propriétés essentielles des substances ferromagnétiques. La plupart des applications technologiques sont basées sur l'existence de ce cycle.

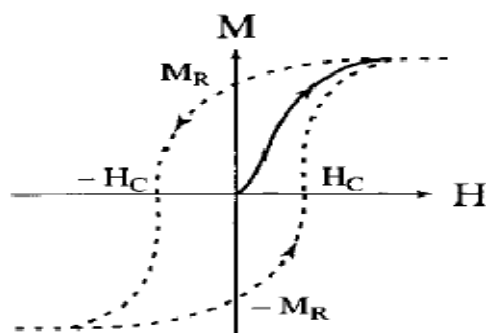


Figure. II.4: Courbe de première aimantation (en traits pleins) Cycle d'Hystérésis (traits discontinus)

II.2.d Antiferromagnétisme

Les moments magnétiques des atomes voisins s'organisent de façon antiparallèle de telle sorte que les moments magnétiques présents dans la substance se divisent en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées de sorte qu'en l'absence de champ, l'aimantation totale est nulle (figure II.5.a). La variation de la susceptibilité va être la conséquence d'une lutte entre l'énergie d'interaction d'échange et l'énergie provenant de l'agitation thermique. On aura un maximum de susceptibilité à une température de T_N dite température de Néel. Les moments magnétiques qui se compensent parfaitement sans agitation thermique, vont se désordonner légèrement avec la température de façon à créer un moment magnétique qui va croître jusqu'à une température T_N . Au-dessus de la température de Néel T_N l'agitation thermique est trop importante et les moments magnétiques si désordonnés que la susceptibilité diminue (figure II.5.c). Cet arrangement antiparallèle des moments individuels est la conséquence d'interactions entre atomes voisins (appelées interactions d'échange négatives). Celles-ci s'opposent à l'action du champ appliqué qui tendrait à rendre les moments parallèles. Quand la

température décroît en dessous de T_N , la susceptibilité diminue car l'agitation thermique qui s'oppose à l'ordre antiferromagnétique des moments diminue. A haute température, l'agitation thermique prend le dessus et l'on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique (figure II.5.b et c).

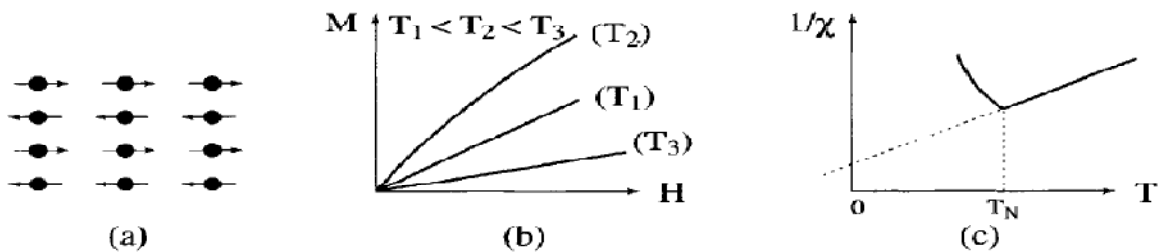


Figure II.5 : Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins - (b) $M(H)$; (c) $x \sim I(T)$.

Nous avons présente ici le cas le plus simple de l'antiferromagnétisme, constitué de deux sous-réseaux antiparallèles. Il existe en fait de nombreuses substances antiferromagnétiques qui présentent des structures magnétiques plus complexes, en particulier non colinéaires.

II.2.e Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les deux sous-réseaux n'ont pas la même aimantation (Figure II.6.a): il n'y a alors plus compensation exacte de l'aimantation des deux sous-réseaux. Il en résulte, en dessous de la température d'ordre T_C , une aimantation spontanée de sorte que, comme le montrent les Figure (II.6.b et d), les propriétés macroscopiques d'un ferrimagnétique dans cette gamme de températures peuvent présenter une ressemblance frappante avec celles d'un ferromagnétique

Notons toute fois que l'aimantation spontanée des substances ferrimagnétiques peut présenter des variations thermiques beaucoup plus tourmentées que celle présentée sur la figure (II.6.d), avec en particulier la possibilité de s'annuler a une température T_{comp} inférieure a T_C , en raison de la compensation exacte des deux sous-réseaux: T_{comp} est alors appelée température de compensation. De même, si a très haute température, l'inverse de la susceptibilité magnétique varie à peu près linéairement avec la température, elle s'écarte notablement de ce comportement linéaire en approchant de la température de Curie.

Par ailleurs, l'asymptote de la courbe $1/\chi(T)$ coupe l'axe des abscisses dans la zone des températures négatives (voir figure II.6.c), contrairement au cas des substances ferromagnétiques. Ces comportements seront discutés en détail au chapitre suivant. Nous verrons par la suite que de nombreux matériaux qui présentent des structures magnétiques non

colinéaires et /ou qui sont constituées de plusieurs types d'atomes magnétiques présentant des moments différents peuvent être classées dans la catégorie des substances ferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

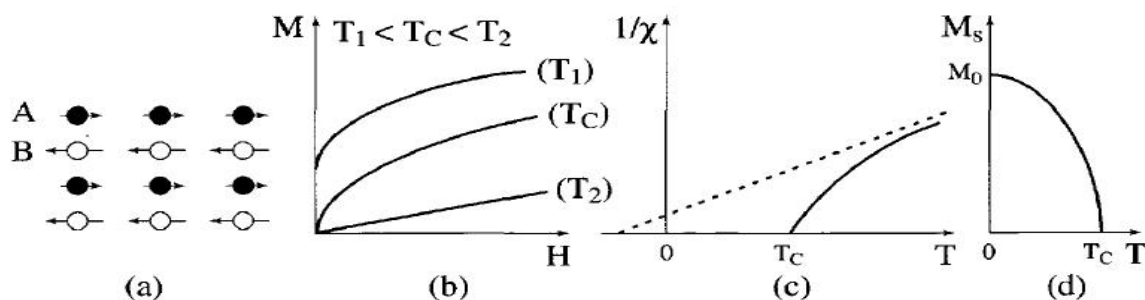


Figure II.6: Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de $1/\chi$ et (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

II.3 Les interactions magnétiques

Les propriétés électroniques peuvent être représentées par un diagramme de bandes d'énergies, celui-ci est établi à partir des niveaux atomiques des éléments composant le solide et comprend une bande de valence et une bande de conduction séparées par un gap représentant l'écart énergétique entre les niveaux supérieurs et inférieurs des deux bandes. L'occupation par les électrons de ces bandes et l'énergie du gap définiront le comportement du solide: isolant, métallique ou semi-conducteur.

On ne peut évidemment former de moments magnétiques qu'à partir de couches atomiques incomplètes. Les électrons des couches les plus externes participent aux liaisons entre atomes dans les isolants (dans un métal, ils sont délocalisés dans une bande d'énergie, ce qui abaisse leur énergie cinétique: c'est la liaison métallique). Les moments magnétiques sont formés à partir des couches incomplètes d ou f . Notons que selon la théorie des bandes, ces couches incomplètes devraient donner lieu à des bandes partiellement remplies, donc à des propriétés métalliques. Il n'y a pas d'exemple d'ordre magnétique créé par des couches p ou s incomplètes. Dans le sous-espace correspondant à une configuration d^n ou f^n donnée entrent en compétition trois termes d'énergie :

- 1) L'interaction coulombienne à l'intérieur de la configuration.
- 2) Le couplage spin-orbite.
- 3) Le champ cristallin.

Les ordres de grandeur de ces trois termes sont très différents selon qu'il s'agit d'ions de terres rares ou d'ions de transition dans les isolants:

Dans les terres rares, les couches f sont très concentrées autour des noyaux: l'effet du champ cristallin est petit et peut être considéré comme une perturbation faible. Les termes (L , S) sont ceux de l'atome libre et la règle de Hund donne le terme de plus basse énergie: c'est celui de S maximum, puis de L maximum. Le moment angulaire total est $J=|L - S|$ dans la première moitié de la série et $J = L + S$ dans la deuxième moitié.

Pour les ions de transition dans les isolants, la situation est très différente. Les couches $3d$ s'étendent plus loin du noyau: l'influence du champ cristallin est très importante et il faut en tenir compte dès le début. On définit des états à un électron à partir des orbitales d , états propres du champ cristallin dans lesquels sont nuls. Le magnétisme orbital disparaît complètement. On dit qu'il y a blocage du moment orbital. Les ions de configuration $3dn$ sont déterminés, dans l'état fondamental par la règle de Hund (S maximum) appliqués aux nouveaux états à un électron.

Pour les atomes de transition dans les métaux, il y a un recouvrement important des orbitales d de deux atomes voisins. Il y a compétition entre les corrélations électroniques qui tendent à localiser les électrons et énergie cinétique de 2 bandes qui tend à les délocaliser. Si ce dernier effet est le plus important, on est dans le cas d'un conducteur (métal de transition). Il faut tenir compte dès le début de la délocalisation électronique; c'est une description de bandes d qui est appropriée à ces solides

II.3.1 Effet Jahn-Teller

Les pérovskites (simple ou double) peuvent être considérées comme la combinaison de deux oxydes: un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent (le cation B). Le plus souvent, le diagramme de bande est celui de l'oxyde de l'élément de transition. Il met en commun les électrons des couches supérieures de l'oxygène et de l'élément de transition. Ce dernier, de part son nombre d'électrons, possède une couche électronique supérieur d composée de cinq orbitales (3 orbitales t_{2g} : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , et 2 orbitales e_g : $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 tandis que les oxygènes possèdent une couche électronique supérieure $2p$ composée de 3 orbitales (P_x , P_y , P_z) (Figure II.7).

Les déformations cristallographiques des pérovskites sont dues principalement à la taille des cations. Toutefois la structure électronique peut inclure également des déformations par l'effet Jahn Teller, connu aussi en tant que « Distorsion Jahn-Teller », décrit la distorsion de la géométrie des molécules non-linéaires dans certaines situations. Historiquement, cet effet a été proposé dans un théorème publié en 1937 par Hermann Arthur Jahn et Edward Teller, dans lequel ils démontrent que toute molécule non-linéaire possédant un niveau électronique fondamental dégénéré subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce

qui aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule [3]. Cet effet est une conséquence de l'interaction de la structure électronique des métaux de transition (cation B) avec celles des oxygènes les entourant. Les cations B se situent au centre des octaèdres d'oxygènes, dans un champ cristallin de symétrie octaédrique. Les cinq orbitales atomiques de la couche électronique supérieure $3d$ se séparent en 2 niveaux d'énergie: t_{2g} et e_g . Les deux orbitales e_g pointent dans la direction des liaisons $B-O$ et subissent, par rapport aux trois orbitales du niveau t_{2g} , d'avantage de répulsion coulombiennes de la part des électrons des orbitales P de l'oxygène. C'est ainsi que le champ octaédrique sépare ces niveaux e_g et t_{2g} .

Cette dernière levée de dégénérescence des niveaux est liée uniquement au champ cristallin entourant l'atome. Les niveaux d'énergie subissent ensuite une deuxième levée de dégénérescence liée à l'effet Jahn-Teller et qui n'existe que pour certaines configurations électroniques suivant le nombre d'électrons présents et leurs états de spin (up ou down). La loi établie par Jahn et Teller postule que, pour une occupation non symétrique des orbitales, la molécule doit subir une distorsion de manière à abaisser la symétrie et l'énergie du système [4].

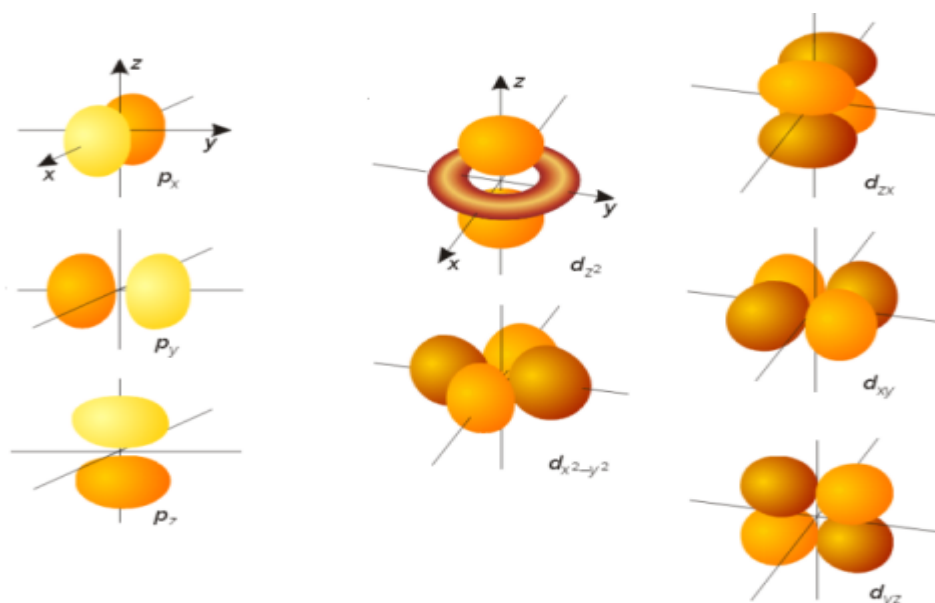


Figure II.7: Représentation des trois orbitales de la couche p de l'oxygène et des cinq orbitales de la couche d de l'élément de transition [4].

En fonction du nombre d'électrons de la couche d des cations B , les orbitales des niveaux e_g et t_{2g} vont se séparer en énergie afin de stabiliser la structure distordue et minimiser l'énergie globale du système. La principale conséquence de cette stabilisation est la distorsion des octaèdres d'oxygène autour des cations B . (figure II.8).

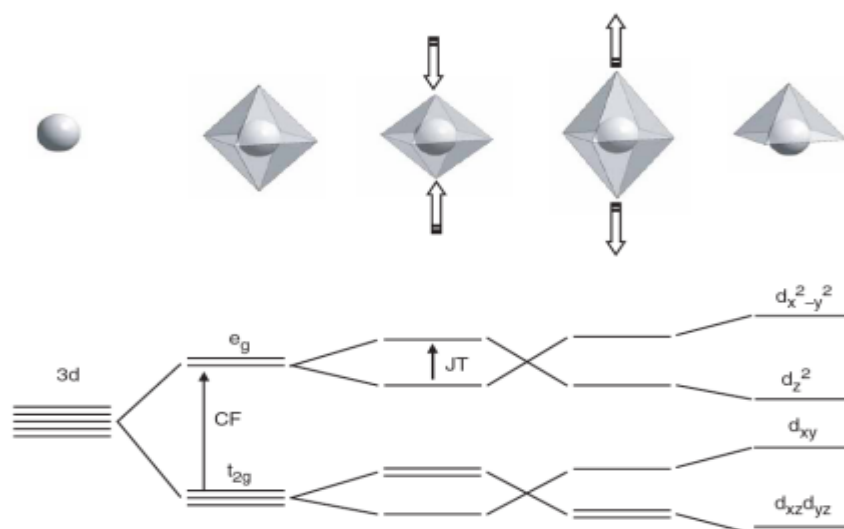


Figure II.8: Variation de l'énergie des orbitales 3d du cation B en fonction du champ cristallin (CF) créée par l'octaèdre d'oxygènes et de l'effet Jahn-Teller (JT) lié aux distorsions de l'octaèdre ou aux lacunes d'oxygène[4].

II.3.2 Mécanismes d'échange

Dans les métaux de transition le moment magnétique provient d'une différence d'occupation des bandes de spin \uparrow et \downarrow et peut donc prendre des valeurs non entières de μ_B . Ce moment magnétique de bande apparaît lorsque l'interaction coulombienne intrasite, qui tend à localiser les électrons, est suffisamment grande par rapport à l'énergie cinétique des électrons d. L'interaction entre ces moments a lieu grâce au recouvrement entre les fonctions d'onde 3d des sites.

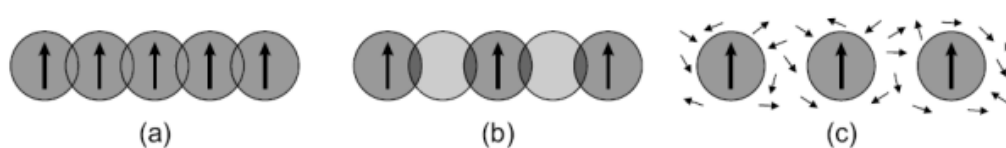


Figure II.9: Illustration schématique des interactions d'échange. a) échange direct, b) super échange, par l'intermédiaire d'électrons d'ions non magnétiques. c) échange indirect par l'intermédiaire des porteurs de charge itinérants [5].

II.3.2.a L'échange direct

Les interactions d'échange direct couplent les spins d'électrons localisés dans les isolants, le couplage direct entre ions magnétiques qui sont voisins immédiats sans impliquer un anion intermédiaire. Si les états électroniques dans un atome libre sont couplés avec une intégral d'échange J_{ij} celle-ci tendra à être positive et les spins seront alignés parallèlement. Si l'interaction prend place entre des électrons localisés sur des atomes voisins, J_{ij} tendra à être

négative et ceci correspond à la situation de création de liaison [7]. Par contre dans un solide avec des électrons non appariés, le couplage peut être positif ou négatif bien que l'alignement antiferromagnétique domine.

L'énergie d'échange entre les spins \vec{S} de deux électrons d'atomes plus proches voisins est donnée d'après le modèle de Heisenberg par la relation suivante [7]:

$$E_{ech} = -2J\vec{S}_1\vec{S}_2 \quad (\text{II.1})$$

Avec J la constante de couplage négative s'il est antiferromagnétique et positive s'il est ferromagnétique.

II.3.2.b L'échange indirect

✓ Interaction de double-échange

Jonker et van Santen [8, 9] ont observé une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique dans les manganites de type $La_{1-x}D_xMnO_3$ (pérovskites de formule générale $A_x^{III}B_{1-x}^{II}MnO_{3-\alpha}$). Le premier modèle proposé fut celui de Zener en 1951 [10, 11], qui fait intervenir les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'états de charges différents (charges (III) et (IV)), qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels l'échange direct (cation-cation) est nul.

Une interaction ferromagnétique entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} , appelée double échange, se produit (toujours par l'intermédiaire de l'hybridation avec les orbitales p de l'ion O^{2-}) comme le montre la figure (II.10). La configuration ferromagnétique (a) est alors stabilisée par le gain d'énergie cinétique de l'électron supplémentaire.



Figure II.10 : En raison de la règle de Hund, l'électron supplémentaire de l'ion Mn^{3+} ne peut se déplacer sur un site voisin Mn^{4+} que si les spins sont parallèles (configuration a). Dans la configuration b, l'électron supplémentaire reste localisé sur Mn^{3+} .

Cependant l'hybridation des orbitales p et d n'était pas tenu en compte. Ce modèle à double échange (DE) fut décrit d'une autre façon par Anderson et Hasegawa en 1955 [12] pour tenir compte de l'orbitale p en faisant intervenir un état intermédiaire dans le processus d'échange (processus de 2^e ordre). C'est le cas de l'alliage $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ où coexistent des interactions de super échange antiferromagnétiques entre ions de même valence et des interactions de double échange ferromagnétiques entre ions de valence différente. En fonction de x , on

stabilise des états ferromagnétiques, antiferromagnétiques ou “cantés”, ce dernier état étant caractérisé par deux sous-réseaux dont les moments font un angle α compris entre 0 et π (figure II.11).

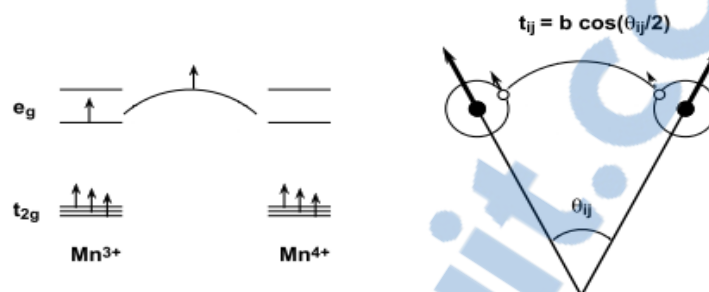
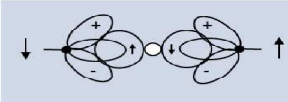
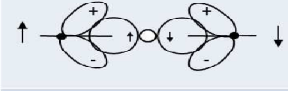
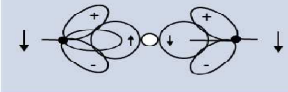




Figure II.11 : Interaction de double échange entre un cation Mn^{3+} et un cation Mn^{4+} , dont les spins font un angle θ_{ij} entre eux $t_{ij} = b_{ij} \cos(\theta_{ij}/2)$ b_{ij} est la valeur maximale que la constante de couplage peut avoir, et correspond à des spins S_i et S_j , parallèles

✓ Interaction de super échange: les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson

Le super échange de Kramers et Anderson [13, 14] est le couplage antiferromagnétique fort entre deux cations qui sont deuxièmes voisins à travers un anion non-magnétique. Avec ce modèle on peut prévoir la nature des interactions magnétiques, en fonction du remplissage des orbitales d cationiques, situées de part et d'autre de l'ion oxygène. L'une des conditions de ce mécanisme est le caractère ionique des composés, c'est à dire, dans le cas des manganites, l'existence de cations Mn^{4+} et Mn^{3+} (le dernier présentant une distorsion du type Jahn-Teller) et d'anions O^{2-} . Les études ultérieures effectuées par Wollan et Koehler [15] dans le système $La_{1-x}Ca_xMn$, ont montré que le modèle proposé par Kramers et Anderson ne permettait pas d'expliquer tous les résultats obtenus expérimentalement, notamment la diversité des structures magnétiques observées par diffraction des neutrons. En faisant une distinction entre les différents types de liaisons susceptibles d'être rencontrées dans ces composés. Goodenough [16] a observé que si l'on introduit une composante dû au caractère covalent des liaisons, il est possible d'expliquer certaines propriétés observées dans les spinelles, ou encore leurs propriétés magnétiques, qui ne pouvaient être expliquées en considérant une image purement ionique. Il a ensuite appliqué cette idée au cas des composés de structure pérovskite, notamment à celui des manganites. Goodenough [17] ont formalisé l'interaction de super-échange dans les matériaux isolants d'après la configuration des orbitales d des ions magnétiques et l'angle de la liaison (ion magnétique-oxygène-ion magnétique), Goodenough [18] a montré qu'on pouvait expliquer ainsi la multitude de structures magnétiques observées

expérimentalement dans le cas des manganites. Kanamori [19] a analysé les interactions entre les différentes symétries possibles et les a comparées avec les résultats trouvés expérimentalement dans le cas de plusieurs types d'oxydes de métaux de transition. Le résultat est une série de règles d'échange magnétique, dites règles de "super-échange" de Goodenough-Kanamori-Anderson [20], schématisées sur la figure (II.12). Dans le cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est direct par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1). Le cas où les deux orbitales e_g sont vides (cas 2) donne également de l'antiferromagnétisme, mais faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle identique pour les deux cations de se trouver sur l'orbitale vide e_g .

Cas	Configuration Orbitale	Couplage par Super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

Cation	Description
	Orbitales t_{2g} remplies et une orbitale e_g à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.
	Orbitales t_{2g} remplies et une orbitale e_g vide pointant dans la direction de l'anion.


Anion	Description
	Orbitale $p\sigma$

Figure II.12: Les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson[20]

Ainsi, nous retrouvons le cas 1 mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3, un des cations à une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.

✓ **Couplage RKKY(Ruderman- Kittel- Kasuya- Yosida):**

Ce couplage décrit l'échange indirect par lequel le spin d'électron d interagit avec un électron de conduction, ce dernier interagissant avec un autre spin d'électron d créant ainsi une corrélation

d'énergie entre les deux spins. Le spin de l'électron de conduction s'oriente dans l'environnement de l'ion magnétique et sa polarisation décroît avec l'éloignement par rapport à l'ion magnétique de manière oscillante[21]. L'interaction RKKY est une interaction très forte entre les moments localisés portés par les orbitales $4f$ des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. Ce phénomène est à l'origine du couplage entre les couches magnétiques de Fer ($Fe/Cr/Fe$) qui est présent dans la GMR dont la nature ferromagnétique ou antiferromagnétique dépend de la distance entre les couches magnétiques [22]. Le signe du couplage J dépend de la densité électronique dans le gaz d'électrons libres et de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (figure II.13).

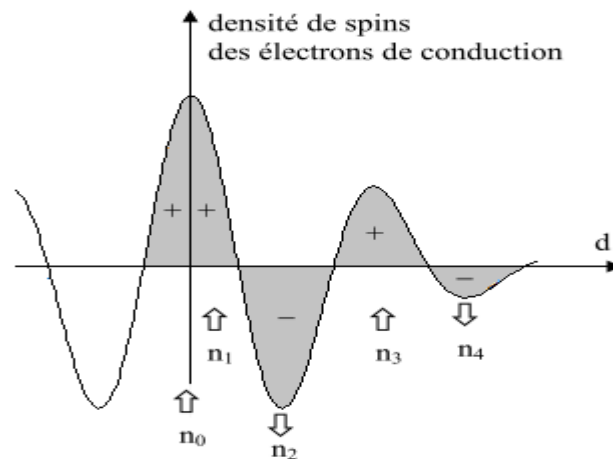


Figure II.13: Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques.

✓ L'interaction spin-orbite

L'interaction spin-orbite qualifie toute interaction entre le spin d'une particule et son mouvement. l'exemple le plus connu est celui dû à la relation entre moment angulaire et la force nucléaire forte, se produit pour les mouvements des protons et neutrons dans le noyau atomique, conduisant à un décalage dans leurs niveaux d'énergie dans le modèle en couches du noyau. Un effet similaire, En spintronique, les effets spinorbitales pour les électrons dans les semi-conducteurs et autres matériaux sont étudiés et exploités technologiquement. le mouvement du noyau crée un champ magnétique qui interagit avec le moment magnétique de spin d'un électron. En raison des couplages entre les orbitales et les spins. Ces couplages individuels peuvent se réduire à l'énergie d'interaction suivante :

$$H_{SO} = -\lambda L \cdot S$$

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES



(II.2)

Où λ est négatif dans le cas d'une couche moins qu'à moitié pleine et positif dans le cas contraire, si bien que les moments cinétiques orbitaux et de spin, ont tendance à être respectivement, selon le cas, antiparallèles et parallèles. On peut montrer simplement que le coefficient λ est effectivement négatif dans le cas d'un seul électron, et positif pour des couches plus qu'à moitié pleines [23].

✓ **L'approche dite Zener-champ moyen:**

Partant de l'hypothèse de l'existence d'échanges magnétiques de type RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) dans les semi-conducteurs magnétiques dilués [24], il reste encore à expliquer les températures critiques observées dans les phases ferromagnétiques.

L'approche la plus communément utilisée provient d'une théorie souvent nommée « champ moyen-Zener », elle conduit à une température de Curie donnée sous la forme [25] :

$$T_c(x) = T_F(x) - T_{AF}(x) \quad (\text{II.3})$$

avec

$$T_F = x_{eff} \frac{N_0 \beta^2}{3K_B} \frac{\eta_h}{8E_F} S(S+1) \quad (\text{II.4})$$

Dans ces équations, x est la concentration en impuretés magnétiques, η_h est la densité des trous, S représente le spin des impuretés magnétiques et $N_0 \beta$ est le couplage entre plusieurs itinérants et spins localisés.

La fonction x_{eff} est une concentration effective obtenue après élimination des spins proches voisins couplés antiferromagnétiques.

II.4 Semi-conducteurs magnétiques

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes:

les semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire.

II.4.1 Les différentes familles de semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique: Cette classe est constituée de matériaux semi-conducteurs dans lesquels une grande quantité d'éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) est introduite de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (Figure II.14) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic

Semiconductors). Citons les chalcogénures à base de chrome ou d'euporium et les manganites(ACr_2X_4 , ($A=Zn, Cd$ et $X=S$ ou Se par exemple), EuO, EuS) [26, 27].

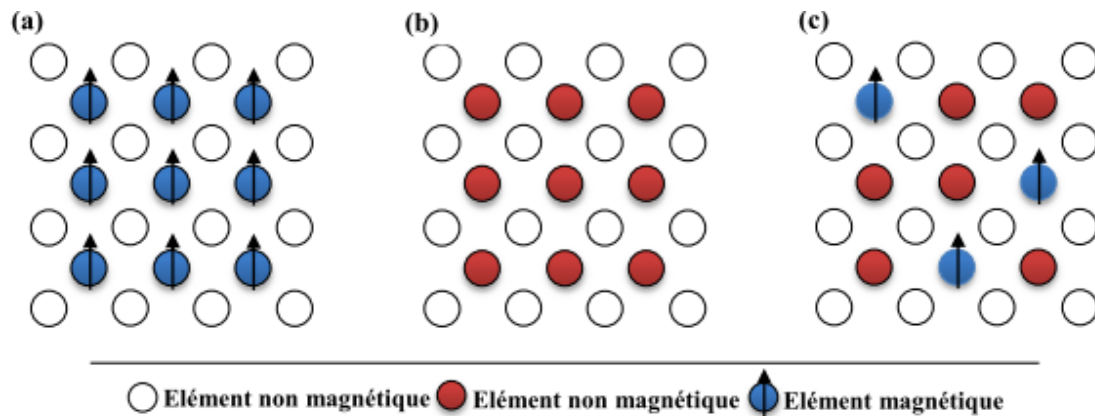


Figure II.14: (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.
 (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques
 (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

II.4.2 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations: ils englobent plusieurs DMS (semi-conducteurs magnétiques dilués).

Le type III-V où l'on trouve entre autre le $GaMnAs$ et le $InMnAs$ [28, 29], le type IV-VI comme le $Pb_{1-x}Sn_x Mn_y Te$ et les II-VI, par exemple $ZnTMO$ et $CdTMTe$ (TM = ion de la série des métaux de transition) [30, 31]. De nombreux autres oxydes semi-conducteurs sont également beaucoup étudiés tel que le TiO_2 , SnO_2 et HfO_2 (Figure I.12.c).

II. 5 Définition d'un demi-métal selon de Groot (1983)

La première apparition du terme «demi-métal» date du début des années 1980. D'après de Groot et al. 1983 [32], dans un demi-métal seuls les électrons d'une orientation de spin donnée («up» ou «down») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin «up» soit des électrons de spin «down»

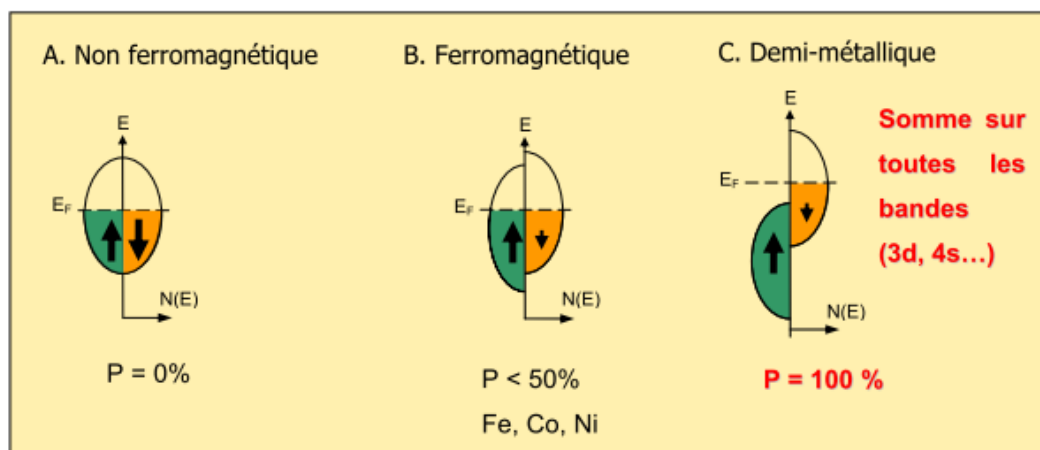


Figure II.15: représentation schématisée des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C) [32].

D'une manière plus éclairante, ils décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteur pour les spins minoritaires. Ils ont découvert cette propriété en faisant des calculs de bande sur les composés de la famille demi-Heusler et notamment sur le *NiMnSb*, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par un calcul de structure de bande [33]. L'année suivante les mêmes auteurs effectuent des mesures d'ellipsométrie sur des échantillons polycristallins de *PtMnSb* et *NiMnSb* dans des conditions d'ultravide[34].

Cette découverte a permis de lancer une activité de recherche pour découvrir de nouveaux matériaux demi-métalliques par calcul de bande (*CrO₂* [35], *Fe₃O₄* [36], *La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃* [37], *Fe_xCo_{1-x}S₂* [38], *Co₂MnX* ($X = Si, Ge$) [39], *CuV₂S₄* et *CuTi₂S₄* [40], *LaAVRuO₆* ($A = Ca, Sr, et Ba$) [41], *CrAs* [42]).

II.6 Les applications de la spintronique

La science du magnétisme possède une place importante pour ne pas dire primordiale dans la vie actuelle. Parmi leurs principaux domaines d'utilisation on peut citer: les machines outils, les robots et appareillages industriels, l'électroménager, les jouets, les divers appareillages automobiles (démarrateur, essuie glace, lève vitre, ventilateur, pompe à carburant, etc...), transport (trains, tramways, véhicules électriques, etc.), l'horlogerie (montre à quartz à aiguilles).

Cette classe de matériaux est aussi à la source d'un grand nombre d'applications dont certaines sont extrêmement importantes, comme par exemple tout ce qui est relatif à l'enregistrement magnétique. Il faut citer les bandes magnétiques audio et vidéo, les CD ré

inscriptibles, les disques durs d'ordinateur, la billetterie magnétiques, la monétique avec les cartes bancaires, les codeurs circulaires (ABS des voitures), etc... Un domaine en pleine expansion est celui des couches minces nanométriques, pour de nombreuses applications en micro électronique et en informatique.

l'interaction magnétisme-biologie remonte sans doute, pour certains cas particuliers, aussi loin que l'apparition des premiers organismes vivants. En effet il a été démontré que certaines bactéries anaérobies, appelées magnétotactiques, synthétisent des particules de magnétite (Fe_3O_4) ou de gréigite (Fe_3S_4) qu'elles utilisent pour s'orienter à l'aide du champ terrestre afin de se maintenir en milieu humide. D'autre part on sait que certains oiseaux migrateurs possèdent aussi ce type de particules qui les aident à s'orienter.

Aujourd'hui, les applications du magnétisme en médecine et biologie recouvrent essentiellement deux domaines: celui du diagnostic, développé depuis longtemps déjà, et celui des applications thérapeutiques, plus récemment mises en œuvre et actuellement en plein essor.

Sur le versant diagnostic, les applications les plus courantes du magnétisme sont des techniques non invasives d'imagerie médicale: L'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) est peut être l'application la plus connue du grand public. Cette technique de visualisation non invasive basée sur la Résonance Magnétique Nucléaire, c'est à dire qu'elle concerne les protons des atomes. Elle n'est devenue possible que grâce aux progrès de l'électronique et de l'informatique, couplés au développement des matériaux supra conducteurs qui permettent de produire de champs élevés. Une technique similaire, la Résonance de Spin Electronique, est couramment utilisée comme moyen d'analyse d'échantillons biologiques. Une autre technique importante d'imagerie non invasive est l'Electro-encéphalographie. Il s'agit de mesurer les champs magnétiques produits par les faibles courants circulant dans le cerveau, de façon à détecter d'éventuels anomalies. On fait usage d'un magnétomètre ultra sensible qui circule autour de la boîte crânienne.

L'autre champ d'application du magnétisme, en constant développement, est celui de l'utilisation des particules micro ou nano magnétiques dans le cadre thérapeutique. D'autres applications sont plus «curatives», par exemple la stimulation magnétique qui consiste en l'utilisation de nano particules magnétiques pour «chauffer» une région particulière par exemple une tumeur et détruire des cellules ciblées par action d'un champ alternatif appliqué de l'extérieur. Cela demande une optimisation très pointue de la taille des

particules. Une autre voie explorée est l'utilisation de particules d'oxyde de fer synthétisées naturellement par les bactéries que l'on a évoquées plus haut. Des essais cliniques sur l'homme sont en cours [43].

la vanne de spin est une application très utilisée en industrie. elle permet aux têtes de lecture des disques durs actuels d'être aussi performantes. Ce dispositif utilise les propriétés de magnétorésistance géante de certains assemblages de matériaux, et c'est un bon exemple de l'utilisation du spin des porteurs. On peut en première approximation considérer qu'un courant est porté par deux canaux: un canal up et un canal down. Dans un matériau conducteur classique, ces deux canaux sont équivalents. Dans un matériau ferromagnétique au contraire, il peut y avoir une grande différence entre les deux, dépendant de la densité d'état au niveau de Fermi. Ainsi, dans le cas extrême, la conduction peut n'être assurée que par un seul des deux canaux, l'autre étant isolant. On parle alors de demi-métal.

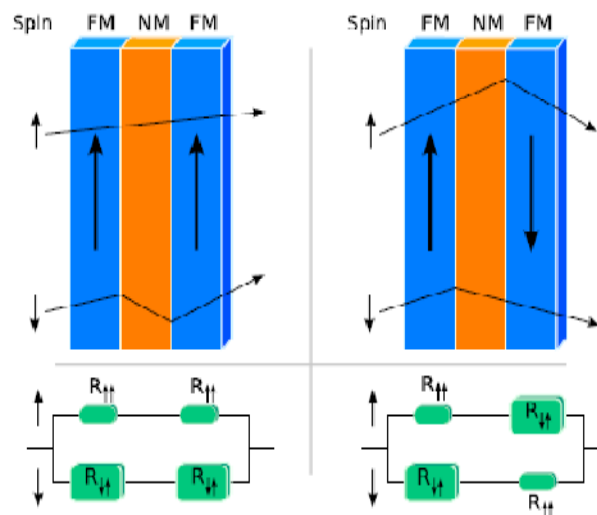


Figure. II.16: Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR). Selon que les deux couches magnétiques sont polarisées dans le même sens (à gauche) ou dans des sens opposés (à droite), la résistance totale de l'empilement est différente. Ce phénomène est exploité pour réaliser des vanne de spin utilisées dans les disques durs modernes[44].

La réalisation d'un dispositif à magnétorésistance géante, se fait par empilement de deux couches ferromagnétiques (FM) séparées par une couche non magnétique (NM) (Figure. II.16). En contrôlant la polarisation du matériau magnétique, on contrôle la résistance de chaque canal. Si par exemple le matériau magnétique est polarisé vers le haut, la résistance du canal up sera faible et celle du canal down sera forte. Ainsi, si les deux matériaux ferromagnétiques du dispositif ont la même polarisation magnétique, le canal up aura une résistance faible, et le canal down une résistance très forte. Si au contraire ils ont une polarisation opposée, les deux canaux auront la même résistance, qui sera forte. Une simple

mesure de résistance permet donc de détecter si les deux matériaux sont polarisés dans le même sens ou dans des sens opposés. Si maintenant on fixe la polarisation de l'une des deux couche (en augmentant sa taille, en la couplant à un matériau antiferromagnétique, ...) cela correspond à une détection de l'état de l'autre couche. Si l'autre couche est suffisamment fine pour être polarisée par un champ extérieur, on obtient un dispositif nanométrique de détection de champ magnétique. C'est ce qui est utilisé comme tête de lecture des domaines magnétiques (codant les 0 et les 1) de la surface d'un disque dur.

Cette application de la spintronique est actuellement la plus aboutie. Cependant, d'autres applications sont d'ores et déjà en voie d'industrialisation. La MRAM qui, permet de stocker de l'information de manière non volatile grâce au même type d'empilement, mais en remplaçant la couche non magnétique par une couche d'isolant. On obtient alors une jonction tunnel magnétique dont l'état permet de stocker un bit d'information.

Les applications que nous venons de voir utilisent des métaux, tels que le fer ou le chrome.

L'étape suivante est naturellement l'intégration de la spintronique à la technologie des semi-conducteurs. Il s'ouvrira alors un champ de possibilités bien plus vaste, comme par exemple la réalisation d'un transistor à spin (SPINFET) comme décrit par Datta et Das [45]. Dans ce dispositif, les électrodes de source et de drain sont ferromagnétiques. Le courant est ainsi polarisé par l'électrode de source, et le magnétisme de l'électrode de drain permet de mesurer la polarisation en sortie de canal. Le champ électrique créé par la grille n'a plus alors pour but de peupler ou dépléter le canal, mais de faire précesser le spin des porteurs de charge par couplage de Rashba-Bychkov. On s'attend donc à observer une oscillation du courant passant en fonction de la tension de grille.

Les demi-métaux ont un intérêt pour l'électronique de spin. Les matériaux magnéto résistifs présentent un très grand intérêt pour le développement des applications pratiques. La découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches métalliques *Fe/Cr* par le groupe d'Albert Fert [46] a ouvert des possibilités inattendues.

La magnétorésistance à champ faible (LFMR) a permis la construction de capteurs magnétiques (senseurs de position et potentiomètres sans contacts). La recherche s'est d'abord orientée vers des manganites du type $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A=Ca, Sr, Ba$). Les jonctions à base de ces manganites présentent une très forte magnétorésistance à basse température [47] mais l'inconvénient majeur est que cette magnétorésistance décroît rapidement lorsque la température augmente, devenant déjà négligeable en dessous de la température de Curie (360 K). Sachant que la température de fonctionnement des dispositifs électroniques peut atteindre 150 à 180C, cette décroissance empêche toute application, même à température ambiante.

L'oxyde Sr_2FeMoO_6 est un demi-métal dont la température de Curie est relativement élevée, 415 K, ce qui laisse entrevoir des applications possibles à température ambiante.

Une des directions de recherche est liée au stockage de l'information. Les têtes de lecture à magnéto-résistance géante ont permis d'augmenter fortement la capacité des disques durs, jusqu'à des densités de plus de 20 GB par pouce carré pour des disques durs (~200 GB) disponibles sur le marché actuellement. Les recherches dans ce secteur s'orientent vers des têtes de lecture GMR équipées de jonctions tunnel (TJ-GMR head) et vers l'écriture perpendiculaire à la surface du disque. Les prévisions montrent que ces améliorations permettront de pousser les limites au delà de 1 téra-octet de capacité totale de stockage pour un disque dur commercial. Une autre direction, encore plus spectaculaire est la réalisation des mémoires RAM magnéto résistives (MRAM) contenant deux couches demi-métalliques séparées par une barrière tunnel isolante. L'avantage net par rapport aux mémoires SRAM et DRAM "classiques" est la non-volatilité de ces nouvelles mémoires (les informations restent stockées en mémoire sans aucune alimentation électrique) ce qui se traduit par une très faible consommation d'énergie.

References bibliographiques

- [1] O'handley. Modern Magnetic Materials: Principles and Applications. Wiley: New York (2000).
- [2] Spaldin N. Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications. Cambridge University Press (2003).
- [3] H. A. Jahn, E. Teller, Proceedings of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences, vol. 161, p. 220-235 (1937)
- [4] Milko N.Iliev and Miroslav V.Abrashev, J. Raman Spectrosc. 32, 805-811 (2001).
- [5] L. Couture et R. Zitoun. physique statistique Édition ellipses (1992).
- [6] Arnaud Fouchet, Université de CAEN/ Basse- Normandie, U. F. R de science (2006).
- [7] Herrade Bieber, Université de Starsbourg, septembre (2009).
- [8] G. H. Jonker et J. H. vanSanten, Physica, 16, 337 (1950).
- [9] J. H. vanSanten et G. H. Jonker, Physica, 16, 599 (1950).
- [10] C. Zener, Phys. Rev, 81, 440- 444 (1951).
- [11] C. Zener, Phys. Rev, 82 (3), 403- 405 (1951).
- [12] Anderson, P.W. et H. Hasegawa. Phys. Rev. 100, 675 (1955)
- [13] H. A. Kramers, Physica 1, 182 (1934).
- [14] P. W. Anderson, Phys. Rev. 79, 350 (1950).
- [15] E. O. Wollan et W. C. Koehler, Phys. Rev, 100, 545 (1955)
- [16] G. B. Goodenough, Phys. Rev, 98, 391 (1955)
- [17] G. B. Goodenough, Phys. Rev, 100, 564 (1955).
- [18] J. B. Goodenough, J. Phys. Chem. Solids 6, 287 (1958).
- [19] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids, 10, 87-98, (1959).
- [20] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnot, N. Menyuk, Phys.Rev. 124, 373-384 (1961).
- [21] Bruno, P.; Chappert, C., Phys. Rev. Lett. 67, 1602–1605 (1991).
- [22] Bruno P.; Chappert, C. Ruderman-Kittel., Phys. Rev. B, 46, 261–270 (1992).
- [23] A.Messiah, Mécanique quantiqueDunod éditeur, Paris (1959).
- [24] Parkin S.S.P., More N., et Roche K.P., Phys. Rev. Lett. 64 2304(1990).
- [25] T.Dietl, H.Ohno, F.Matsukura, J.Cibert and D.Ferrand, Science,287, p.1019 (2000).
- [26] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson and B. T. Jonker, Appl. Phys. Lett 81, 1471 (2002).
- [27] A. Nath, Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vertes, A. Simopoulos, E. Devlin, G. Kallias, A. P. Ramirez, and R. J. Cava, Phys. Rev. B 66, 212401 (2002)

- [28] R.R. Galazka, *Postępy Fyzyki* 28, 601 (1977).
- [29] M.I. Aliyev, I.S. Dadashev and G.I. Safaraliyev, *Phys. Met. Metallogr.* 49, 166 (1980)
- [30] N. Shibata, A. Ohki and A. Katsui, *J. Cryst. Growth* 93, 703 (1988)
- [31] T. Baron, S. Tatarenko, K. Saminadayer, N. Magnea, and J. Fontenille, *Appl. Phys. Lett.* 65, 1284 (1994).
- [32] de Groot, R. A. and e. al *Phys. Rev. Lett.* 50: 2024 (1983).
- [33] Emmanuel Favre-Nicolin, Thèse de doctorat, Université Grenoble I Joseph Fourier (2003)
- [34] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow *J. Appl. Phys* 55, 2151 (1984).
- [35] K. Schwarz, *J. Phys. F: Met. Phys* 16 L211 (1986).
- [36] K. A. Shaw, E. Lochner, D. M. Lind, R. C. DiBari, P. Stoyanov, & B. Singer, *J. Appl. Phys* 79, 5841 (1996)
- [37] W. E. Pickett and D. J. Singh. *Phys. Rev. B* 53, 1146 (1996).
- [38] I. I. Mazin *Appl. Phys. Lett* 77, 3000 (2000)
- [39] S.F.Cheng, B. Nadgomy, K. Bussmann, E.E. Carpenter, B.N. Das, G. Trotter, M.P Raphael, & Harris, *Ieee transactions*, 37(4), 2176 (2001)
- [40] Min Sik Park, S. K. Kwon, and B. I. Min *Phys. Rev. B* 64, 100403(R) (2001)
- [41] J. H. Park, S. K. Kwon, and B. I. Min *Phys. Rev. B* 65, 174401 (2002)
- [42] Iosif Galanakis and Phivos Mavropoulos. *Phys. Rev. B* 67, 104417 (2003).
- [43] Nanoparticules et stimuli magnétiques pour l'imagerie médicale et la thérapie. Florence Gazeau, Claire Wilhelm, UMR 7057 CNRS/Université Paris Diderot, in actes de JS'12 – CNAM (2012).
- [44] Wikimedia commons, <http://commons.wikimedia.org/>.
- [45] Datta, S., and Das, B., *Applied Physics Letters* 56, 7, 665–667 (1990)
- [46] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett* 61, 2472 (1988).
- [47] J. Fontcuberta, L. Balcells, M. Bibes, J. Navarro, C. Frontera, J. Santiso, J. Fraxedas, B. Martinez, S. Nadolski, M. Wojcik, E. Jedryka et M. J. Casanove, *J Magn. Magn. Mater* 242, 98 (2002).

CHAPITRE III

Cadre théorique

Introduction

La simulation permet surtout de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique en rendant par exemple visible la répartition des électrons ou la grandeur relative des différents énergies mise en jeu.

À l'origine, on parle de méthodes ab-initio basées simplement sur les équations de la mécanique quantique. Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètres ajustés à l'expérience et de déterminer l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée. D'autres propriétés pourront être déduites en utilisant les méthodes de la DFT[1, 2].

Toutes fois, nous allons faire passer les grandes idées de cette théorie, leurs implications sur le travail de thèse, et les limites de leur validité.

III.1 Equation de Schrödinger (problème à N-corps)

L'équation de Schrödinger, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, est une équation fondamentale en mécanique quantique. Elle décrit les mouvements des électrons et également ceux des noyaux. l'équation de Schrödinger indépendante du temps est décrite par [3, 4, 5]

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

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction: Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électron).

$$H = T_n + T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{III.2})$$

T_n représente l'énergie cinétique des noyaux

V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

T_e l'énergie cinétique des électrons.

Soit:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

\vec{r}_i représente la position des électrons de charge e et de masse m .

\vec{R}_i est la position des noyaux de charge ponctuelle eZ_i et de masse M .

L'état de plus faible énergie est le plus stable, chercher celui ci revient à résoudre un problème de minimisation pour un système composé de M noyaux et N électrons. La complexité de ce problème est telle qu'il ne peut être résolu sans simplification supplémentaire. Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [6] où les degrés de liberté des noyaux et des électrons sont découplés. En supposant qu'il ya une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons et en considérant que la position des noyaux est fixe (Les noyaux sont plus lourds comparés aux électrons, de ce fait ils sont plus lents que ces derniers).

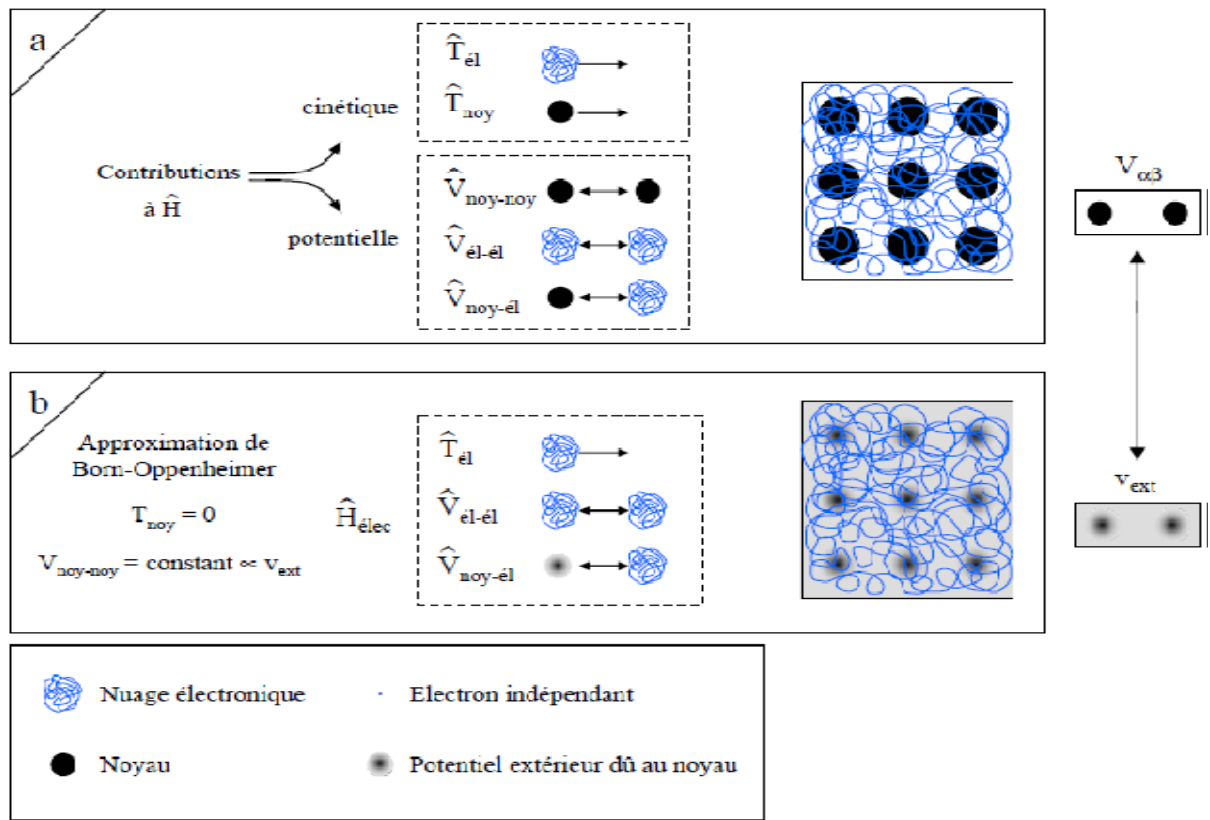


Figure III.1: Passage d'un problème à $(M$ noyaux + N électrons) à un problème à N électrons [7]

L'Hamiltonien du système se réduit à:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (III. 3)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique [8] ($\psi(r_e, r_n) = (r_e)(r_n)$) car elle sépare le problème électronique de celui des vibrations du réseau. Partant du constat

que l'on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seul électron (atome d'hydrogène), une autre tentative fut celle d'Hartree qui exprime la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono électroniques [8].

$$\psi_{app} = (\mathbf{r}_1)(\mathbf{r}_2)(\mathbf{r}_3)(\mathbf{r}_4)(\mathbf{r}_5) \dots \dots \dots (\mathbf{r}_N) \quad (\text{III. 4})$$

Où chaque fonction (\mathbf{r}_1) satisfait à une équation de Schrödinger mono électroniques contenant un potentiel représentant de champ moyen des $(N-1)$ autres électrons. Dans ces conditions, lorsqu'on calcule la fonction d'onde d'un électron, les autres électrons sont distribués comme l'indiquent leurs fonctions d'onde suivant une probabilité qu'il soit en un certain point: il n'ya donc pas de prise en compte de la possibilité d'un mouvement corrélé des électrons venant de l'existence de la répulsion coulombienne. Malheureusement, cette fonction d'onde ne satisfait pas au principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde décrivant un système multi électroniques doit changer de signe lors de la permutation de deux électrons quelconques.

Ce qui a amené Fock [9] à proposer une fonction d'onde antisymétrique qui tienne en compte de l'effet d'échange d'écrit par le déterminant de Slater [10]:

$$\Psi_e(r_j) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{III.5})$$

La même critique peut être faite dans l'approximation de Fock [10, 6, 11] qui incorpore à l'image de Hartree le principe de Pauli. Une corrélation est bien introduite entre les électrons de même spin par l'intermédiaire de la présence autour de chaque électron d'un trou de fermi, mais celle-ci résulte seulement du principe de Pauli et n'est pas le résultat d'un traitement approprié de la répulsion coulombienne. Une approche différente a été suivie par Thomas [11] et Fermi [12] qui supposent que le mouvement des électrons ne sont pas corrélés mais que leurs énergies est donnée par une approximation locale faisant intervenir la densité des électrons $\rho(r)$ du système. Le potentiel de Hartree V_H est alors déterminé en résolvant l'équation de poisson:

$$\Delta V_H(r) = -8\pi\rho(r) \quad (\text{III.6})$$

Ceci sous-tend bien le cycle auto cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Le grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto cohérente au problème du système électronique.

III.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui a trouvé ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [5, 12] à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Hohenberg, Kohn et Sham pour que le concept fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [11-14] soit établi. Il repose sur le fait que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. L'utilisation de cette dernière comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des théorèmes de Kohn et Sham [13, 14]. Notons qu'il est attractif d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales ou à la limite six coordonnées si l'on considère deux populations de spin (\uparrow, \downarrow).

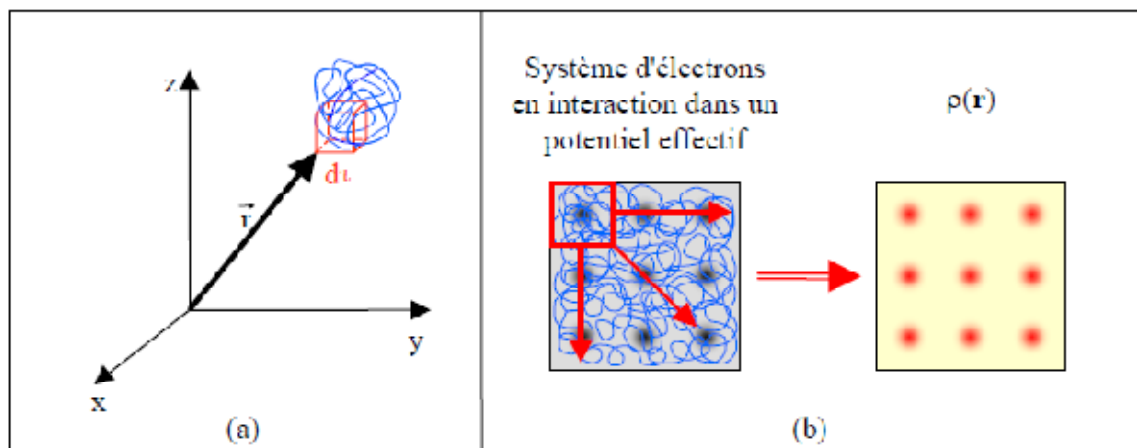


Figure III.2.: Définition de la densité électronique (représentation schématique) [7].

III.2.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

III.2.1.a. premier théorème de Hohenberg et Kohn

Il s'énonce comme suit « toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur (V_{ext}) statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$. » [13]:

$$E = E [\rho(r)] \quad (\text{III.7})$$

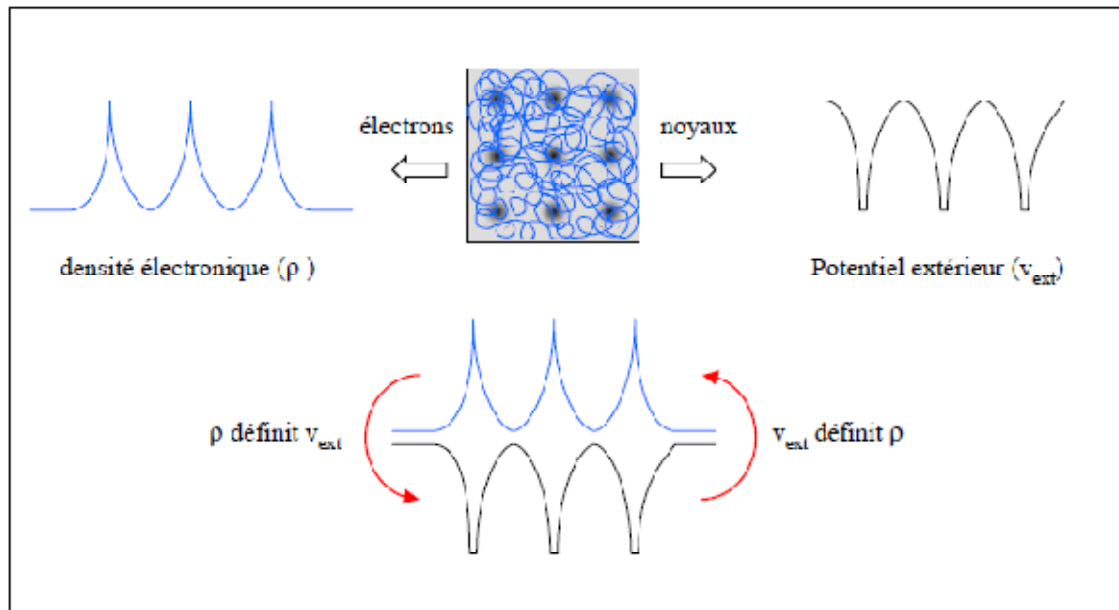


Figure III.3: Premier théorème de Hohenberg et Kohn [7].

L'énergie du système s'écrit comme suit:

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{III.8})$$

où $V_{ext}[\rho(r)]$ représente l'interaction noyaux-électrons, $F_{HK}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}[\rho(r)]$; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie ($T_e[\rho]$, et $V_{ee}[\rho]$).

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{III.9})$$

Où V_{ee} est l'énergie de Hartree $V_{ee}^{cla}[\rho]$ donnée par:

$$V_{ee}^{cla} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{III.10})$$

Alors

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (\text{III.11})$$

III.2.1.b. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce:

« l'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel »[13].

Pour un nombre d'électrons fixé N , l'énergie est minimale pour la fonction d'onde exacte et donc, pour la densité électronique correspondante. Soit

$$E < E[\rho(r)] \quad (\text{III.12})$$

La minimisation de l'énergie sous la contrainte de normalisation est traitée par la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Elle atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

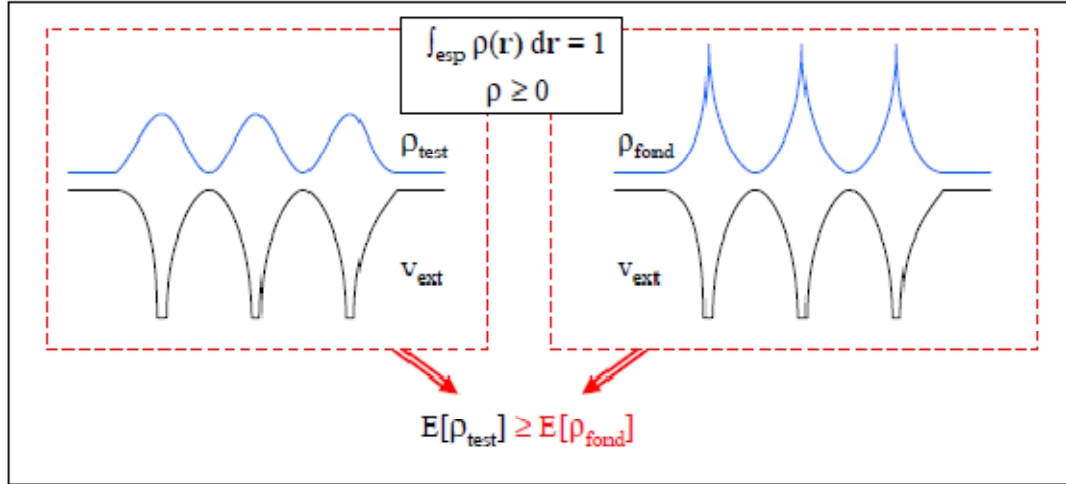


Figure III.4: Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [7].

Ce théorème est valide pour le cas où la densité est N -représentable (c'est à dire quand l'intégration de la densité sur les coordonnées spatiales restantes permet de retrouver le nombre d'électrons N et quand la densité $\rho(r)$ est non-négative) et qui est associé à un potentiel extérieur V_{ext}

$$\frac{\delta}{\delta \rho} (E[\rho(r)] - \mu[\int \rho(r) dr - N]) = 0 \quad (\text{III.13})$$

D'où:

$$\frac{\delta}{\delta \rho(r)} E[\rho(r)] - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(r)} [\int \rho(r) dr] = 0 \quad (\text{III.14})$$

En remplaçant $E[\rho(r)]$ par l'expression (III.11), on obtient l'équation ci après, de type Euler-Lagrange, et qui représente l'équation de base de la DFT:

$$\mu = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III.15})$$

Où μ représente le potentiel chimique qui demeure constant à travers tout l'espace pour l'état fondamental d'un atome, d'une molécule ou d'un solide.

Ce deuxième théorème ouvre la possibilité de calculer la densité électronique, et par suite l'énergie totale du système et ses propriétés à l'état fondamental, sans passer par la fonction d'onde multiélectronique. Cependant, le manque d'information sur la fonctionnelle F_{HK}

limite considérablement l'application de cette approche, d'où la nécessité d'avoir recours à d'autre approximation.

III.2.2. Les équations de Kohn et Sham

Ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W.Kohn [13] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [14] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde. en effet, ils considèrent que le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions représentées par des fonctions d'onde mono-électronique φ_i , tel que ce gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

Pour un système de N particules sans interaction qui est plongé dans un potentiel $V_s(r)$, représenté par:

$$H_{KS} = \sum_{i=1}^N h(r_i) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_s(r_i) \right) \quad (\text{III.16})$$

L'hamiltonien présente pour solution les fonctions d'onde φ_i qui sont les N orbitales kohn-Sham de plus basse énergie :

$$H_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{III.17})$$

Ce système possède la densité de charge du système réel:

$$\rho(r) = \sum |\varphi_i|^2 \quad (\text{III.18})$$

Pour ce système sans interaction, l'équation fondamentale de la DFT (équation (III.15)) devient:

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + v_s(r) \quad (\text{III.19})$$

Où $T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique pour un sans interaction.

On a vu que l'expression de l'énergie cinétique d'un système contenant N électrons interagissant entre eux est donné par:

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{III.20})$$

Avec $T_e[\rho(r)]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique du système en interaction V_{ext} le potentiel extérieur et V_{ee} contenant à la fois la fonctionnelle d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb. La différence entre l'énergie en interaction et sans interaction est notée $\Delta T[\rho]$.

L'objectif maintenant est d'exprimer (III.20) en fonction de $T_S[\rho(r)]$ qui est connue et calculé à partir des orbitales Kohn et Sham. L'expression devient:

$$E[\rho] = \overbrace{T_S[\rho] + \Delta T[\rho]}^{T[\rho]} + \int \rho(r_1) v_{ext}(r_1) dr_1 + J[\rho] + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (\text{III.21})$$

$$= T_S[\rho] + \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{III.22})$$

Nous avons ainsi isolé deux termes: le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique, qui tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes vraisemblablement sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la différentielle de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} dont l'expression est:

$$E_{xc} = \Delta T[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (\text{III.23})$$

$$\text{Avec } J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

La fonctionnelle d'échange -corrélation E_{xc} contient tous les termes qui ne sont pas connus avec exactitude. L'expression de μ obtenue est:

$$\mu = \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{ext}(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III.24})$$

En posant

$$v_{eff}(r) = v_{xc}(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{ext}(r) \quad (\text{III.25})$$

Et

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

L'expression de μ devient:

$$\mu = \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(r)} + v_{eff}(r)$$

L'objectif atteint par Les équations de Kohn et Sham est celui de substitue au système réel à plusieurs particules en interactions un autre système modèle ou les particules sont maintenant sans interactions mais dont la densité est la même que celle du système réels. Il suffit maintenant de résoudre l'équation suivante:

$$h_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

$$\text{Avec } h_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r)$$

Evidemment, le cœur du problème réside dans le fait que nous ne connaissons pas $E_{xc}[\rho(r)]$,

et donc le potentiel $v_{xc}(r)$, dans lequel on a reporté le problème à N électrons. En fait, il s'avère que, lorsqu'on néglige $v_{xc}(r)$ devant les autres termes de $V_{eff}[\rho]$, on obtient déjà une solution très satisfaisante une approximation de $E_{xc}[\rho(r)]$ et de $V_{xc}(r)$ suffit pour accroître la précision du résultat.

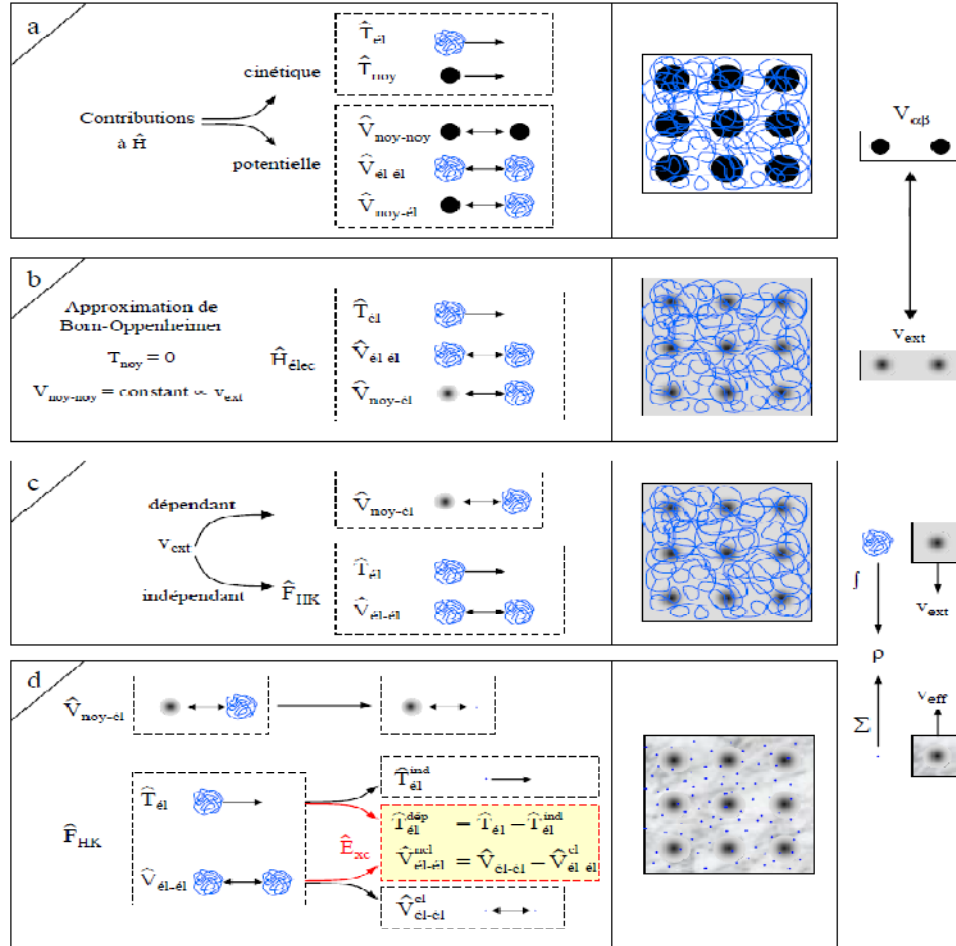


Figure III.5. Passage d'un problème à N électrons en interaction à un problème à N électrons indépendants[7].

III.2.3 Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitaire de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule aux deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde cet effet est du

à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock. Contrairement à l'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $1/|r-r'|$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

III.2.3.a L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) suppose qu'en un point r , l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} d'un système inhomogène comme étant localement homogène ayant la même densité $\rho(r)$ [14-16]. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) d^3r \quad (\text{III.26})$$

$$E_{xc}^{LDA} = E_x^{LDA} + E_c^{LDA}.$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de ε_{xc} est purement locale alors

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) (\varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)) d^3r \quad (\text{III.27})$$

Où ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

Cette énergie peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [17], Ceperly et Alder [18], Perdew et Zunger [19], Kohn et Sham [14], Hedin et Lundqvist [20], Vosko-Wilk-Nussair [21] et Perdew et Wang [22]. Les effets de polarisation de spin peuvent être pris en compte dans l'approximation LDA pour donner la LSDA (Local Spin Density Approximation).

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (\text{III.28})$$

III.2.3.b L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA (LSDA) est d'introduire des termes en gradient afin de rendre compte de la non-homogénéité de la densité électronique. Ceci introduit une correction non locale et permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec celle de la LDA [23-25]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (\text{III.29})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r), \nabla \rho(r) \uparrow, \nabla \rho(r) \downarrow \dots] d^3r$$



On trouve différentes paramétrisations pour la *GGA* citons celle de Perdew- wang (PW91) [22], Perdew, Burke et Ernzerhof (*PBE*) [26], Engel et Vosko (*EVGGA*) [27], de Becke (*BLYP*) [28] ,celle de Yang et Parr (*LYP*) [29] ainsi que Becke-Johnson(mBJ) qui donne de meilleurs valeurs pour le gap [30, 31]. En plus des deux approximations précédemment citées, et les plus couramment utilisées dans les calculs de structure électronique, nous pouvons également citer l'existence d'autres méthodes, telles que:

- La Méta- *GGA* et l'hyper *GGA*, permettent de mieux prendre en compte les interactions à longue distance au de la des gradients [26, 32, 33, 34];
- Les fonctionnelles hybrides (*B3LYP*), pour lesquelles le terme d'échange est calculé exactement de manière non locale (terme Hartree) et le terme de corrélation est ajusté à partir de données expérimentales; elles sont reconnues pour donner de bon résultats sur les énergies d'ionisation;
- Les fonctionnelles prenant en compte les interactions entre les orbitales électroniques, type *LDA+U* (*GGA+U*) pour les systèmes fortement corrèles comme des oxydes de métaux de transition, ou des terres rares (éléments 4f), elles permettent notamment de corriger le gap entre les différentes bandes d'énergie sous estimé aussi bien en *LDA* qu'en *GGA*.

III.3 La self-consistance dans les calculs de la DFT

Les orbitales de Kohn et Sham sont décrites par

$$\psi_i(k, r) = \sum C_{ij} \varphi_j(k, r) \quad (\text{III.30})$$

Ou $\varphi_j(k, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients du développement. La résolution des équations de KS pour les points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs, elle se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par la figure (III.6).

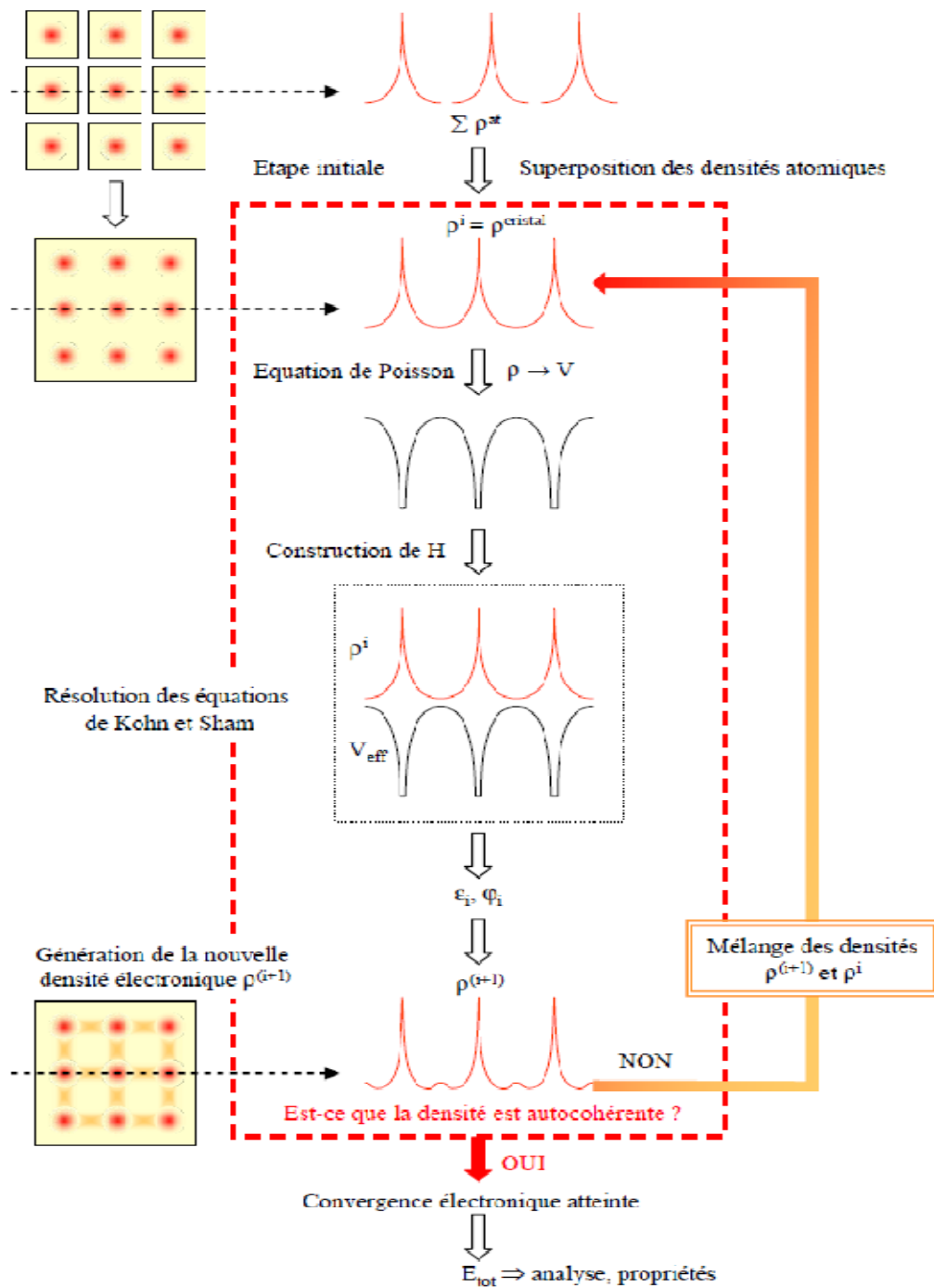


Figure III.6: Représentation du cycle auto cohérent de résolution des équations de Kohn et Sham [7].

On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{ent} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \epsilon_i S) = 0$$

(H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement).

Ensuite la nouvelle densité de charge ρ_{sort} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par la sommation sur toutes les orbitales occupées

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{ent}^i + \alpha\rho_{sort}^i \quad (\text{III.31})$$

Où α est le paramètre de mixage.

Si α est suffisamment petit les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unitaire augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

En supposant connues les fonctionnelles d'échange et de corrélation, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn-Sham.

Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes dont les grandes lignes seront exposées. Un certain nombre de code de calculs commerciaux ou non implémentent cette approximation des méthodes ab-initio, provient notamment du croisement de plusieurs disciplines, dénommé calcul Scientifique, physique théorique, physique expérimentale, mathématiques et informatique. Du fait des contraintes imposées par le système que nous souhaitons étudier, ces codes ne sont pas tous équivalents. On cite comme exemple. les *FP-LAPW* qui est une version très répandue de l'approche "tous électrons" qui est implémenté dans code de calcul Wien2k [35]. Parmi les codes proposant cette approche, on compte notamment l'implémentation *FLEUR* (*FLAPW*-code founded by european research network) [36]. D'autres codes de calculs proposent des approches fondées sur le schéma *PAW* ou sur l'utilisation de pseudo-potentiels.

Il s'agit des codes *VASP* (Vienna ab-initio simulation package [37]) et *PWSCF* (Plane-Wave Self-Consistent Field [38]), qui utilisent des bases d'ondes planes ou encore du code *SIESTA* (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms [39]), qui présente la particularité d'utiliser une base localisée.

III.4 Calcul de la structure électronique en pratique

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste. Le choix des ensembles de base est la première étape de tous les calculs, et c'est elle qui déterminera l'issue du calcul. Se servant d'un développement d'orbitales pour représenter la fonction d'onde. Les ensembles de bases détiennent donc un rôle de premier plan et continuent d'être [40, 41].

III.4.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Cette méthode trouve son origine des travaux de Slater [5, 42, 43], qui stipule que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin est donc de diviser l'espace en deux régions: une première région (I) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique, dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales; une seconde région (II), dite interstitielle, se situe entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases seront des ondes planes.

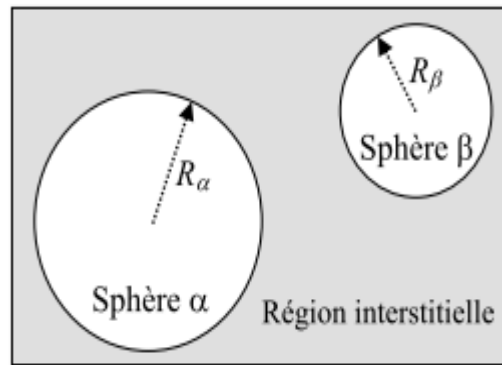


Figure III.7: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques

Alors la fonction d'onde est de la forme:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\theta, \gamma) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.32})$$

Où Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, k est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), G vecteur de l'espace réciproque, Y_{lm} les l'harmonique sphérique et $U_l(r)$ qui est une solution régulière de la partie radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.33})$$

Dans laquelle $V(r)$ représente le potentiel *Muffin-Tin* et E_l l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par la relation (III.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais Cette orthogonalité disparaît à la limite des sphères [5]. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.34})$$

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

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau [44].

De manière à assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT . Les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Cette procédure conduit à la condition;

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{III.35})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (*APW*).

La méthode *APW*, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.35). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode *APW*, notamment celles proposées par Koelling [45] et par Andersen [5]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(R_r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode *LAPW*.

III.4.2 Méthode linéaire des ondes planes augmentées *LAPW*

La méthode linéaire des ondes planes augmentées *LAPW* développée par Anderson [46] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallin .elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées élaborée par Slater [42,

43]. L'amélioration rapportée dans ce formalisme comparativement à la APW concerne le fait que les fonctions de bases dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques $U_l(r)Y_l$ et de leur dérivées $\dot{U}_l(r)Y_l$ par rapport à l'énergie.

Ce choix permet de résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode des ondes planes augmentées. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (relation (III.34)) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_l$ doit satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III.36})$$

Dans les cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité avec les ondes planes à l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent, les fonctions de base ($LAPW$) de la méthode $FP-LAPW$:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(\theta, \phi) & r \in S \end{cases} \quad (\text{III.37})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions $LAPW$ sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. À l'intérieur des sphères, les fonctions $LAPW$ sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. En calculant la fonction U_l pour une certaine énergie E_l alors on peut faire un développement de Taylor [47]:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.38})$$

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

La méthode $LAPW$ assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode $FP-LAPW$ entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions $LAPW$ forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en

deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode *APW*.

En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère *MT* ne se posera pas dans la méthode *LAPW*.

En effet, la méthode *LAPW* à pour objectif d'obtenir des énergies de bande précise au voisinage des énergies de linéarisation E_l pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes.

III.5. Amélioration de la méthode *FP-LAPW*

III.5.1. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [5]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales *4f* [48,49] et les métaux de transition [50,51]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur.

III.5.2. La méthode *LAPW+LO*

Singh [52] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions. ce qui donne naissance à la méthode *LAPW+LO*, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence. une orbitale locale est définie comme suit (elle sont nulle à l'extérieur des sphères):

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) \quad r < S \quad (\text{III.39})$$

Où les coefficients A_{lm} , B_{lm} et C_{lm} sont définis comme étant les coefficients du développement en harmoniques sphériques, Y_{lm} , $U_l(r, E_l)$ et $\dot{U}_l(r, E_l)$ sont les fonctions radiales et de leurs dérivées qui correspondent aux coefficients respectivement.

III.5.3 La méthode *APW+lo*

Le problème de la méthode *APW* était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Est-il possible de combiner les avantages des deux méthodes (*APW* et *LAPW*) pour trouver une base indépendante du point de vue énergétique?

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [52, 53] nommée la méthode *APW+lo* qui est une mise en œuvre des ondes planes augmentées totalement

linéarisés plus des orbitales locales. L'ensemble des fonctions de base $APW+lo$ contient les deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW , à une énergie de linéarisation fixée afin d'éviter le problème de linéarisation qui complique la méthode de APW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\theta, \gamma) & r \in S \end{cases} \quad (\text{III. 40})$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm} & r \in S \end{cases} \quad (\text{III. 41})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Dans un calcul, une base mixte $LAPW$ et $APW+lo$ peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base $APW+lo$ et le reste avec une base $LAPW$ [53, 54].

III.5.4 La méthode $LDA+U$

L'approximation de la densité local (LDA) surévalue les énergies de liaison et donne des gaps trop faible pour les semi conducteurs et les composés isolants, mais surtout elle viole plusieurs conditions de physique quantique dont la plus importante est celle appelée self interaction (SIC) (l'électron peut-il agir sur lui même?, bien sure que non mais la manière dont on construit le potentiel effectif à une particule à partir de la densité électronique totale, fait intervenir cet effet. En quelque sorte l'électron fait partie du potentiel qui agit sur lui. Les travaux sur cette aspect montrent que l'erreur sur l'énergie propre d'un état est négligeable si les fonctions d'onde correspondantes sont étalées (délocalisés) alors que l'effet est plus prononcé pour des états à fonction d'onde localisée (états $4f$). Ceci a suscité plusieurs travaux sur ce que l'on appelle SIC (self-interaction corrections) avec plus ou moins de succès suivant les systèmes étudiés.) [55]. Néanmoins le but poursuivi est la modélisation des résultats obtenues des expériences.

Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la correction dite $LDA+U$ [56, 57]. U est un paramètre de répulsion électrostatique. l'idée fondamentale consiste à rapprocher le système plus localisé (type Hubbard) en considérant les électrons des

états d et f comme plutôt localisés donc que les corrélations électronique sont importantes pour être traitées dans le cadre strict de la *LDA*. Un terme supplémentaire au potentiel *LDA* pour chacune des cinq orbitales d est ajouté utilisant un parametre ajustable, l'interaction de Coulomb U afin d'obtenir de meilleurs gap et moments magnetiques [58, 59, 60]. Ce potentiel Hubbard (U) est supposé jouer deux roles:

- Renforcer l'interraction de Coulomb et enlever la Self-interaction (*SIC*) [55].
- Donner approximativement une signification physique aux valeurs propre de Kohn-Scham.

le parametre efficace est decrit par

$$U_{al}^{eff} = U_{al} - J_{al} \quad (\text{III.42})$$

Ou U et J sont respectivement le terme de Mott-Hubbard et constante d'échange

le potentiel est [58]

$$V_{alm} \equiv V_{eff}(r) - U_{al}^{eff} \left(n_{lm}^{a\sigma} - \frac{1}{2} \right) \quad (\text{III.43})$$

$$V_{eff} = V_{LDA} = V_{ext} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho} \quad (\text{III.44})$$

ou $n_{lm}^{a\sigma}$ c'est l'occupations (a représente l'index de l'atome, l le nombre quantique de moment angulaire orbital et m le nombre quantique magnétique).

L'équation (III.43) donne le gap de Mott-Hubbard: l'orbitale occupée $n_{lm}^{a\sigma}=1$ est décalée de $(-U_{all}^{eff}/2)$ et celle inoccupée de $n_{lm}^{a\sigma}=0$ de $(U_{all}^{eff}/2)$ donnant les bandes supérieures et inférieures de Hubbard.

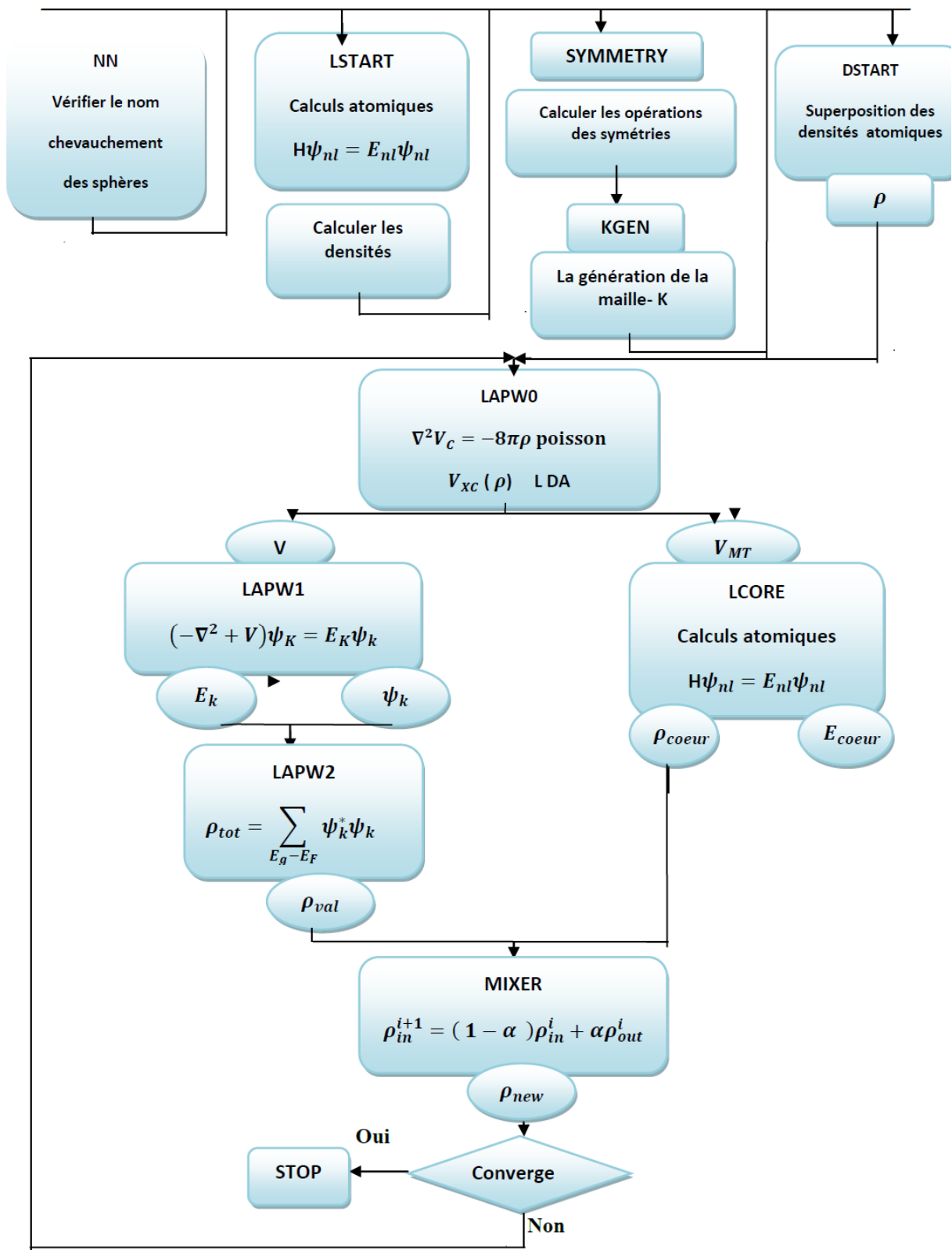


Figure III.8: Déroulement d'un cycle de calcul dans le code WIEN2k [24].

III.5.5 Bilan *Rapport-gratuit.com*

Les principales implémentations possibles de la DFT sont résumées sur le schéma suivant:

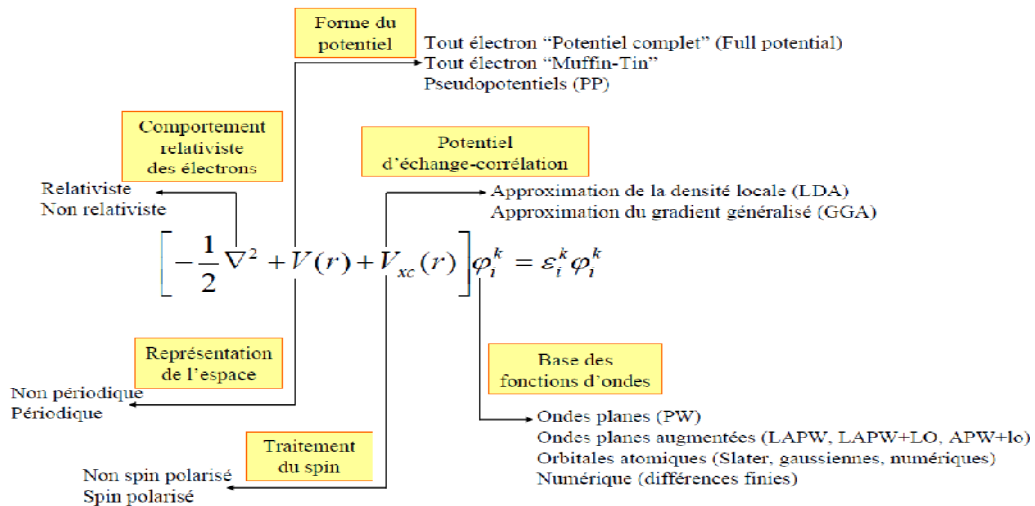


Figure III.9: Représentation des principales implémentations possibles de la théorie de la fonctionnelle densité [61].

III. 6 Modélisation de la thermoélectricité

La théorie de transport traite le flux des charges et le flux de chaleur qui passent à travers un matériau solide sous l'effet d'un champ externe (champ électrique et/ou gradient de température). Elle a prouvé sa validité dans de nombreuses applications, où les coefficients de transport calculés peuvent être facilement comparés avec les résultats expérimentaux.

III. 6.1 Équation de Boltzmann

Du point de vue pratique, force est de constater qu'il est extrêmement difficile d'aller au delà de la DFT tout en gardant le temps de calcul suffisamment court. Nous sommes donc amenés à décrire la réponse des électrons de Kohn Sham plutôt que celle du système réel.

Il y a deux approches, à savoir la théorie de Green-Kubo [62] et la théorie de transport semi-classique de Boltzmann [63]. La première concerne les coefficients de transport de la fonction de corrélation du flux de courant ou de chaleur, la seconde considère les effets des diverses diffusions dans les mécanismes des propriétés de transport, en termes de temps de relaxation.

III. 6.2 Fondement de la théorie semi-classique de transport

L'équation de transport de Boltzmann dans l'approche semi-classique [64, 65] est basée sur la solution approximative de la fonction de distribution semi-classique $f_n(r, k, t)$ qui dépend de la bande n et du vecteur d'onde k qui décrivent les nombres quantiques des états électronique. Elle représente la probabilité de trouver une particule dans la région $(r, r+dr)$ et $(k+dk)$ au temps t . Dans un lap de temps dt un certain nombre d'électrons entrent et sortent de l'élément

de volume $d\Omega$, cela est dû à la diffusion des électrons par les phonons, les impuretés, l'expression devient:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f_{diff}}{\partial t} + \frac{\partial f_{champ}}{\partial t} + \frac{\partial f_{coll}}{\partial t} \quad (\text{III.45})$$

À l'équilibre la dérivée de la fonction de distribution est nulle

$$\frac{\partial f_{diff}}{\partial t} + \frac{\partial f_{champ}}{\partial t} = -\frac{\partial f_{coll}}{\partial t} \quad (\text{III.46})$$

III.6.3 Approximation du temps de relaxation

Le temps de relaxation du système signifie que la fonction de distribution ne dépend pas de la configuration du système à des instants antérieurs, ou en d'autres termes que toute l'information est perdue dans les collisions. Le terme de collision qui a pour effet de ramener le système vers un état d'équilibre (état stationnaire) contient les informations sur la diffusion des électrons.

Le système est décrit par l'introduction de la distribution de Fermi-Dirac $f(r, k, t)$ qui tend vers $f^0(r, \epsilon)$ dans le cas stationnaire

$$f(r, k, t) \rightarrow f^0(r, k, t) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon - \mu(r)}{k_B T}}}$$

Le nombre de particule dans chaque élément de volume $f d\Omega$ relaxe vers $f^0 d\Omega$, on a alors

$$(f(t + dt) - f^0) = (f(t) - f^0) \left(1 - \frac{dt}{\tau(r, k)}\right) \quad (\text{III.47})$$

ou $\frac{dt}{\tau(r, k)}$ est la probabilité qu'un électron subisse une collision pendant une période dt .

À l'équilibre

$$\frac{f - f^0}{\tau(r, k)} = -\frac{df}{dt_{coll}} \quad (\text{III.48})$$

L'équation de Boltzmann que l'on doit résoudre est obtenue à partir des deux relations (III.47) et (III.48). Les électrons de Kohn-Shan voient un potentiel périodique, qui est repéré par un indice de bande n et un vecteur \vec{k} . En se plaçant dans une approximation semi-classique

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F} = \frac{f - f^0}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \quad (\text{III.49})$$

La dynamique des électrons est donnée par

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}] = \vec{F} \quad (\text{III.50})$$

en généralisant l'équation (III.49) à n bande [65]

$$\vec{v}_k^n \frac{\partial f}{\partial T} \nabla T + \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \cdot (-e[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}]) = \frac{f^n - f^0}{\tau(\vec{k})} \quad (\text{III.51})$$

pour un champ magnétique nul, les expressions de la densité de courant électrique et thermique sont: [64, 67]

$$\vec{J} = \frac{1}{V} \sum_{nk} e^2 \frac{\partial f^0}{\partial \mu} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \vec{E} \} \vec{v}_k^n + \frac{1}{V} \sum_{nk} -e(\varepsilon_n^k - \mu) \frac{\partial f^0}{\partial \mu} \left\{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \left(\frac{\vec{v}_T}{T} \right) \right\} \vec{v}_k^n \quad (\text{III.52})$$

$$\vec{J}_Q = \frac{1}{V} \sum_{nk} -e(\varepsilon_n^k - \mu) \frac{\partial f^0}{\partial \mu} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \vec{E} \} \vec{v}_k^n + \frac{1}{V} \sum_{nk} (\varepsilon_n^k - \mu)^2 \frac{\partial f^0}{\partial \mu} \left\{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \left(\frac{\vec{v}_T}{T} \right) \right\} \vec{v}_k^n \quad (\text{III.53})$$

en posant $\Xi(\varepsilon)$ comme étant une distribution de transport [68]

$$\Xi(\varepsilon) = \sum_{nk} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \vec{E} \} \vec{v}_k^n \delta(\varepsilon_n^k - \mu) \quad (\text{III.55})$$

Le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique ainsi que la conductivité thermique s'écrivent:

$$\sigma = (e^2) \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mu} \right) \Xi(\varepsilon) \quad (\text{III.56})$$

$$S = ek_B \sigma^{-1} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mu} \right) \Xi(\varepsilon) \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \quad (\text{III.57})$$

$$k_0 = k_B^2 T \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mu} \right) \Xi(\varepsilon) \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right)^2 \quad (\text{III.58})$$

Les méthodes de calcul de l'énergie totale que nous appellerons désormais méthode ab-initio sont les plus importantes pour nous parce qu'elles remplissent un rôle majeur: prédire la stabilité, la géométrie, l'ordre magnétique, les propriétés électroniques et magnétique.

Par ailleurs, nous avons été dans ce chapitre particulièrement attentifs aux domaines de validité des méthodes et à leurs défauts.

Il est en effet indispensable de bien connaître le cadre d'application des théories avant de pouvoir s'appuyer sur leurs résultats. Il est apparu que les méthodes envisagées pour cette étude étaient a priori compatibles avec les systèmes que nous souhaitons étudier (simple et double pérovskite ainsi que les pérovskite en couches

Références bibliographiques

- [1] W. Yang and R.G Parr, Oxford University Press (1989).
- [2] M. Payne, M. Teter, D. All, T. Arias and J. Joannopoulos, *Reviews of Modern Physics* 64, 4, 1045-1097 (1992).
- [3] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [4] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [5] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [6] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 87, 457 (1927).
- [7] X. Rocquefelte, Thèse de DEA (1998).
- [8] D. R. Hartree, *Proc. Combridge, Philos. Soc.*, 24, 89 (1928).
- [9] V. Fock, *Z. Phys.*, 61, 126 (1930).
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 35, 210 (1930).
- [11] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23, 542 (1927).
- [12] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928).
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B 864 (1964).
- [14] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* 140, A 1133 (1965).
- [15] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [16] K. Schwarz and P. Blaha : *Lecture Notes in Chemistry* 67,139 (1996).
- [17] E.P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 678 (1938).
- [18] D. M. Ceperely, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [19] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [20] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [21] S.H. Vosko, L. Wilk , M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [22] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [23] J. P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, and R. Augustyn, *Computer, Technical University, Code WIEN93*
- [25] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, *Phys.Rev. B*, 42, 2051 (1990).
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [27] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47, 13164 (1993).
- [28] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [29] C. Lee, W. Yang , R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
- [30] F. tran. and P.Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009)
- [31] A. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [32] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 119, 12129 (2003).

- [33] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. 91, 146401 (2003).
- [34] C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 112, 2643 (2000).
- [35] P. L. Taylor and O. Heinonen. Condensed Matter Physics. Cambridge University Press, (2002).
- [36] M. Weinert, G. Schneider, R. Podloucky, and J. Redinger, J. Phys. Condens. Matter 21, 84201 (2009).
- [37] <http://www.flapw.de/fleur.html>.
- [38] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54, 11169 (1996).
- [39] <http://www.pwscf.org/>.
- [40] S. Gerber and H. Huber, Chem.Phys., 134, 279 (1989).
- [41] W. C. Bowman, E. Herbst and F. C. De Lucia, J. Chem. Phys. 77,4261 (1982).
- [42] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [43] J.C. Slater, Quantum theory of molecules and solids-Volume 2- Symmetry and energy bands in crystals, McGraw-Hill (1965).
- [44] F. El Haj Hassan., Université de METZ, Thèse (2000).
- [45] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [46] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [47] K. Schwarz and P. Blaha: Lecture Notes in Chemistry 67,139 (1996).
- [48] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW methode: a step-by-step introduction, (2004).
- [49] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [50] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [51] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [52] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [53] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [54] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [55] J. P. Perdew, Density Functionnal Theory, Ed. par J. Keller et J. L. Gasquez, Springer-Verlag,Berlin page 122 (1983).
- [56] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B, 44:943 (1991).
- [57] A. I. Liechtenstein , J. Zaanen and V. I. Anisimov., Phys. Rev. B 52, 5467 (1995).
- [58] W. E. Pickett, S. C. Erwin, et Ethridge E. C., Phys. Rev. B 58, 1201 (1998)
- [59] A. G. Petukhov et I. I. Mazin, Phys. Rev. B 67, 153106 (2003).
- [60] M. Usuda, PhD thesis, University of Tokyo (2002).
- [61] E. Wimmer, J. Computer-Aided Materials Design, 1,215 (1993).

- [62] R. Kubo, Journal of the Physical Society of Japan 12 ,570 (1957).
- [63] J. M. Ziman, Oxford University Press, USA (2001).
- [64] J. M. Ziman. Electrons and Phonons. Oxford University Press (1962).
- [65] F. J. Blatt. Physics of Electronic Conduction in Solids. McGraw-Hill (1968).
- [66] B. R. Nag, Electron in Compound Semiconductors (Springer Verlag, Berlin) (1980).
- [67] P. L. Taylor and O. Heinonen, Condensed Matter Physics. Cambridge University Press, (2002).
- [68] G. D. Mahan and J. O. Sofo, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 93, 7436 (1996).

Application aux pérovskites

Introduction

L'approche numérique a pour but l'interprétation des observations expérimentales et la prédiction de nouvelles propriétés des matériaux. La compréhension des phénomènes physiques nécessite une description atomique où la taille et l'organisation géométrique jouent des rôles importants. Le déficit majeur est de modéliser des systèmes aussi proches que possible de ceux élaborés au sein du laboratoire.

La complexité tant au niveau de la structure géométrique que sur la composition chimique font que la modélisation de ces systèmes nécessite tout un panel d'approches allant des méthodes semi-empiriques aux méthodes *ab-initio*. Il est alors nécessaire de faire cohabiter les méthodes dites semi-empiriques pouvant traiter des systèmes très complexes et les méthodes *ab-initio* plus précises mais applicables à des systèmes plus abordables.

Nous allons dans ce chapitre étudier les pérovskites simples et leurs solutions solides

IV.1 Méthode et détails de calculs

Nous avons effectué des calculs relativistes en utilisant une méthode ab-initio dite des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total *FP-LAPW* [1, 2]. Une application réussie de cette méthode est implémenté dans le code WIEN2K qui utilise la DFT et qui a été développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [3, 4]. Les fonctions de base sont développées en des combinaisons de fonction harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphère muffin-tin) avec un cutoff égal à $l_{max}=10$. L'énergie de coupure des ondes planes de la région interstitielle est choisie de sorte que $R_{mt} \times K_{max} = 8$. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (du cœur et de valence) sont pris en compte dans le calcul et aucune approximation n'est faite sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tout électron » et à « potentiel complet ». C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Dans cette étude, les rayons muffin-tin sont choisis de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères. Le choix particulier des rayons muffin-tin est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide. Nous avons pris, comme des rayons muffin tin R_{MT} , les valeurs de 2.00, 1.80, 1.90 et 1.60 *u.a* pour les atomes *Ba*, *Ti*, *Nb* et *O* respectivement

Puisque le code utilisé dans cette thèse est basé sur une théorie ab-initio, il est important de faire des tests pour réglé les paramètres tel l'énergie de coupure et le nombre de point *k* dans la zone Brillouin.

L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué dans l'esprit de la méthode de Monkhorst et Pack [6]. La grille choisie est de dimension (14×14×14) ce qui correspond à un nombre total de 3000 points *k*. Le nombre des nœuds des grilles peut être réduit selon [5] à une sélection qui se réduit 84 points *k*.

On a utilisé l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) de Perdew- Burke- Ernzerhof [5] pour l'estimation du terme d'échange et de corrélation.

Dans nos calculs, nous avons traité les états:

Ba ($5p^6, 6s^2$), *Ti* ($3d^2 4s^2$), *Nb* ($4d^3 5s^2$), *Zr* ($4d^2 5s^2$) et *O* ($2s^2, 2p^4$) comme étant des états de valence et les autres états comme étant des états de cœur.

Le procédé itératif est répété jusqu'à ce que l'erreur sur l'énergie totale calculée soit inférieure à 0,0001 Ryd.

IV.2 Propriétés des pérovskites

La plupart des matériaux pérovskites de type ABO_3 présente différentes transitions de phases à part quelque un. Le tableau suivant présente les différentes transition de nos matériaux.

$BaXO_3$	Transitions de phase structurales			
$BaTiO_3$	Trigonal	→ Orthorhombique	→ Tetragonal	→ Cubique [8].
	$T_C= 183$ K	$T_C= 278$ K	$T_C= 403$ K	
$BaZrO_3$	Cubique quelque soit la temperature [9]			

Tableau IV.1: Transitions de phase structurales des pérovskites $BaTiO_3$ et $BaZrO_3$.

Le facteur de tolérance permet de prédire quantitativement la stabilité des pérovskites. Il vaut 1.06 et 1.01 respectivement pour le $BaTiO_3$ et $BaZrO_3$ [10]. En effet, ces quantités sont cohérentes avec les transitions de phases structurales pour ces pérovskites résumées sur le tableau IV.1 et aussi la phase cubique d'après le tableau I.1

Nos pérovskites de type $BaXO_3$ ou $X= Ti, Nb$ et Zr pris dans leurs phases cubique appartiennent de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (N° 221). La maille élémentaire peut être décrite par un cube dont les huit sommets sont occupés par le cation A (0, 0, 0) de coordination 6. Les ions oxygènes occupent les centres des faces (0.5, 0.5, 0), et le cation B (0.5, 0.5, 0.5) se situe au centre du cube en coordination 12 (figure IV.1).

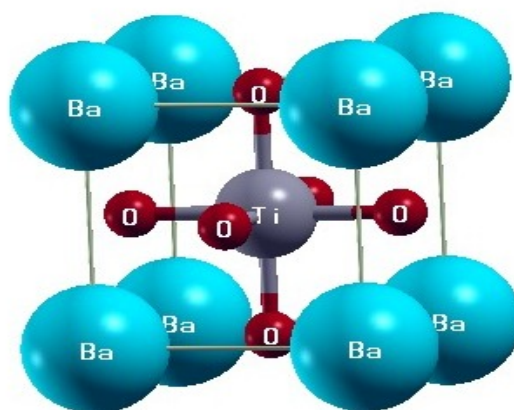


Figure IV.1: Structure d'une pérovskite cubique

IV.3 Propriétés structurales

La connaissance des propriétés structurales des matériaux à une importance capitale dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de leurs différentes propriétés physiques de point de vue microscopique et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés.

Nos calculs ont consisté dans un premier lieu à optimiser les pérovskites simples à structure cubique puisque c'est la phase la plus stable.

L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V pour les pérovskites et leurs solutions solides.

Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le paramètre de maille, son module d'incompressibilité B et sa dérivée B' ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de *Murnaghan* [7] donnée par

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

Où E est l'énergie totale,

B' est la dérivée du module d'incompressibilité noté B

V_0 est le volume à l'équilibre.

Le module d'incompressibilité B est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.2})$$

La figure (IV. 2) représente la variation relative de l'énergie totale, en fonction du volume

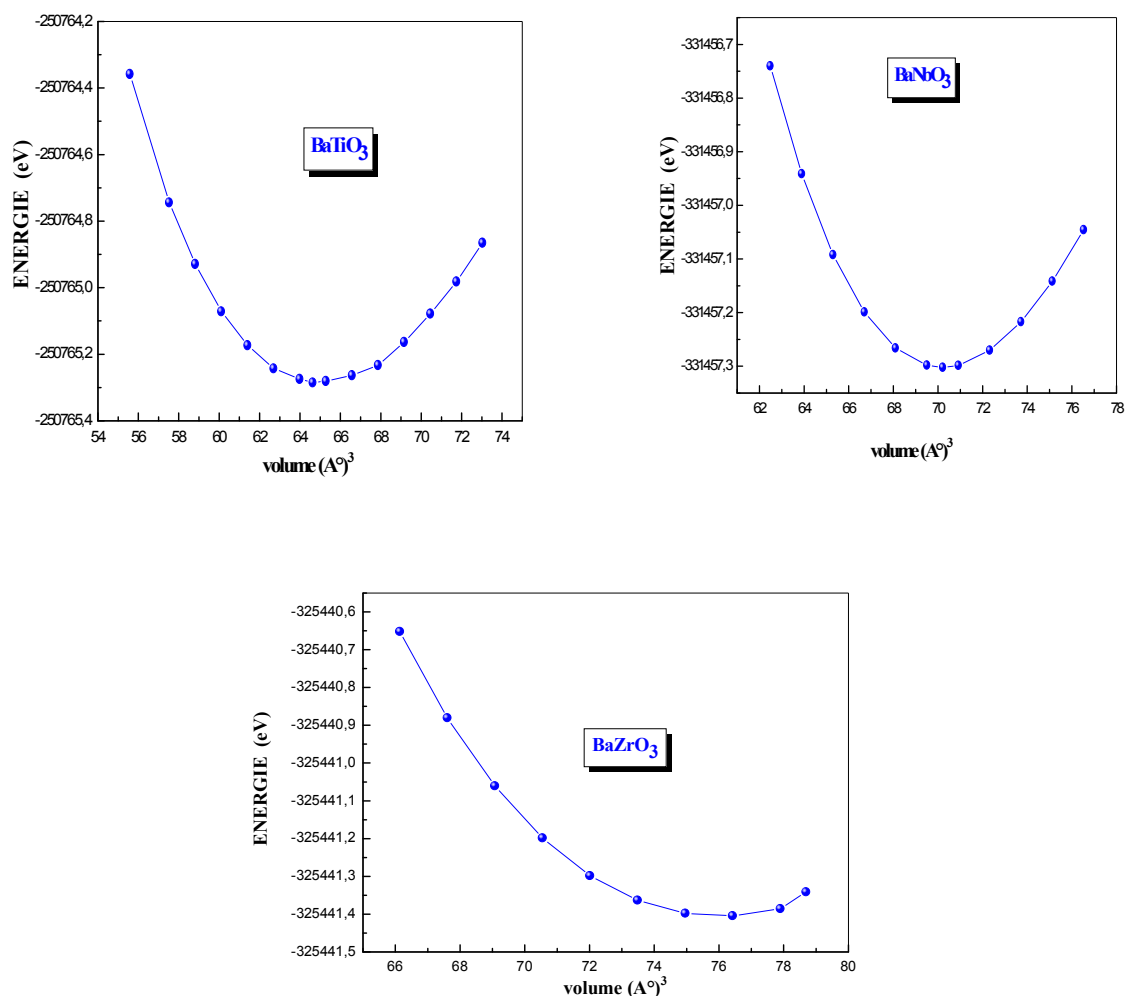


Figure IV.2: La variation de l'énergie en fonction du volume pour $BaTiO_3$, $BaNbO_3$ et $BaZrO_3$.

Le tableau (IV.2) regroupe les différents résultats des propriétés structurales des pérovskites obtenues et comparer aux résultats expérimentaux et théoriques précédents. Nos valeurs calculées des paramètres de réseau pour les trois composés $BaTiO_3$, $BaNbO_3$ et $BaZrO_3$ sont respectivement 4.0311 \AA , 4.1254 \AA et 4.2313 \AA avec une erreur par rapport aux données expérimentales de 0.7% pour $BaTiO_3$, 0.9% pour $BaNbO_3$ ainsi que pour $BaZrO_3$. En effet, l'approximation du gradient généralisé surestime les valeurs des paramètres de maille ainsi que le module d'incompressibilité par rapports a ceux obtenues expérimentalement. L'énergie de cohésion est de même grandeur pour toutes nos pérovskites et est similaire à d'autres calculs théoriques.

$BaXO_3$	$a(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'	$E_{coh}(\text{eV/cell})$
$BaTiO_3$	4.03116 ^a	166.3869 ^a	4.0573 ^a	-32.8000 ^a
	4.0000 ^b	162.0000 ^b		
	4.0226 ^c	161.2000 ^c	4.3200 ^c	-32.87 ^c
	4.0300 ^d	169.1750 ^d		
	3.960 ^e			
$BaNbO_3$	4.1254 ^a	169.3057 ^a	4.5285 ^a	-34.3231 ^a
	4.1287 ^c	171.2000 ^c	3.9400 ^c	-34.56 ^c
	4.0850 ^f			
$BaZrO_3$	4.2313 ^a	145.2578 ^a	4.5285 ^a	-34.2754 ^a
	4.2269 ^c	155.9000 ^c	3.90 ^c	-34.52 ^c
	4.1480 ^g	174.7000 ^g		
	4.0300 ^h			
	4.190 ^k	127.20 ^l		

^a Ce travail, ^b Exp. Ref. [11], ^c(GGA) Ref. [12], ^d(PWGGA) Ref. [13], ^e(LDA). Ref. [13], ^f Exp. Ref. [14]
^g(GGA) Ref. [15], ^h Ref. [16], ^kExp. Ref. [17], ^lExp. Ref. [18]

Tableau IV.2: Paramètres de maille a (Å), module d'incompressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , ainsi que l'énergie de cohésion des pérovskites $BaXO_3$ ($X= Ti, Nb$ et Zr), les résultats sont comparés aux données expérimentales ainsi qu'à ceux obtenus par d'autres approches numériques.

IV.4. Propriétés électroniques

IV.4.1 Structure de bande

Les calculs des structures de bandes pour nos composés ternaires ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin et en employant plusieurs approches pour le potentiel d'échanges et de corrélation, celle du gradient généralisé (GGA) de Perdew- Burke-Ernzerhof [5], de Engel et Vosko (EVGGA) [19], ainsi que celle de Becke-Johnson(mBJ) qui donne de meilleures valeurs pour le gap [20, 21] à l'aide d'un calcul self-consistent (SCF), en injectant les paramètres structuraux trouvés auparavant.

Les inconvénient de l'approximation du gradient généralisé (GGA) et celle de Engel et Vosko (EVGGA) est la sous estimation de la valeur du gap énergétique. Pour surmonter cela, nous avons utilisé celle de Becke-Johnson(mBJ) qui est connu pour donner de meilleurs résultats par rapport à GGA et EVGGA.

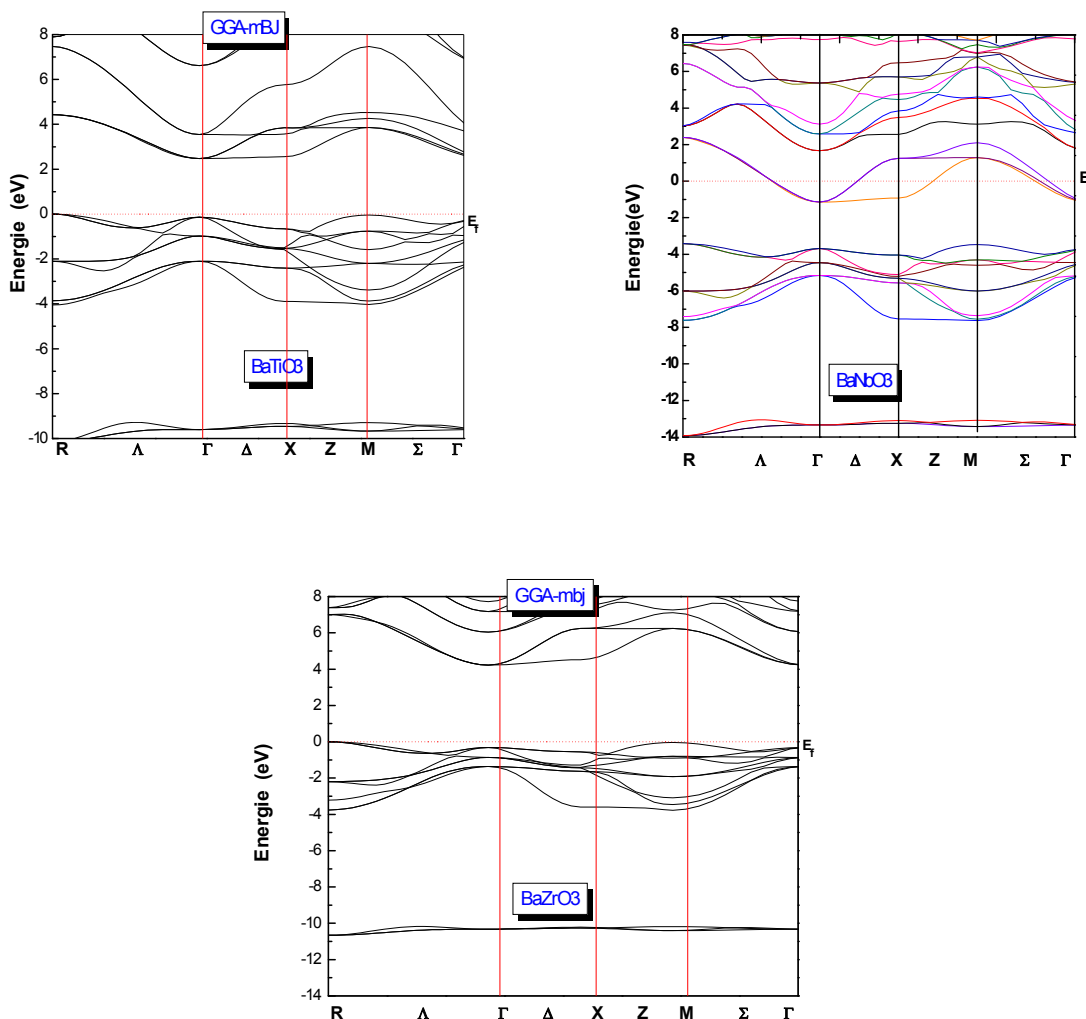


Figure IV.3 : Structures de bande pour $BaTiO_3$, $BaNbO_3$, $BaZrO_3$.

$E_{g(\Gamma-\Gamma)}$ (eV)	$BaTiO_3$	$BaZrO_3$
Nos calculs	1.916(GGA) 2.132 (EVGGA) 2.684(mBJ-GGA)	3.403(GGA) 3.778(EVGGA) 4.629(mBJ-GGA)
Expériences	3.2 ^a , 3.13 ^b	5.3 ^d
Autre calculs	1.76 ^c	3.156 ^c

^a Exp. Ref. [22], ^b Exp. Ref. [23], ^c (GGA) Ref. [11], ^d Exp. Ref. [24]

Tableau IV.3: Energie de gap des composé $BaXO_3$ avec X (Ti, Zr).

D'après le tableau (IV.3), On remarque que les deux approximations *GGA* et *EVGGA* sous estime la valeur du gap par rapport a la valeur expérimentale tandis que l'approche *mBJ-GGA* ouvre le gap et reproduit presque les résultats expérimentaux. Les deux oxydes $BaTiO_3$ et le

$BaZrO_3$ possèdent une largeur du gap qui valent 2.684 eV et 4.629 eV respectivement. D'après la figure IV.3, le $BaNbO_3$ est un métal.

IV.4.2. Densité électronique

La figure (IV.4) montre que les deux oxydes $BaTiO_3$ et le $BaZrO_3$ sont des semi conducteur à large gap. Le pic intense présent dans le domaine des basses énergies (entre -11 eV et 10 eV) est dû essentiellement aux états 5p de Ba alors que les états de l'oxygène 2p occupent le haut de la bande de valence. Comme, Il existe une hybridation entre les états 2p de l'oxygène et 3d du titane ainsi que 4d de zirconium. Les pics présent dans la gamme des hautes énergies montrent la contribution des différents éléments chimiques inclus dans ces oxydes.

Le $BaNbO_3$ présente un caractère métallique due au états 4d du niobium et quelques états 2p de l'oxygène qui occupe le niveau de fermi. Un pic intense se situe vers 8 eV due au états 5p du baryum.

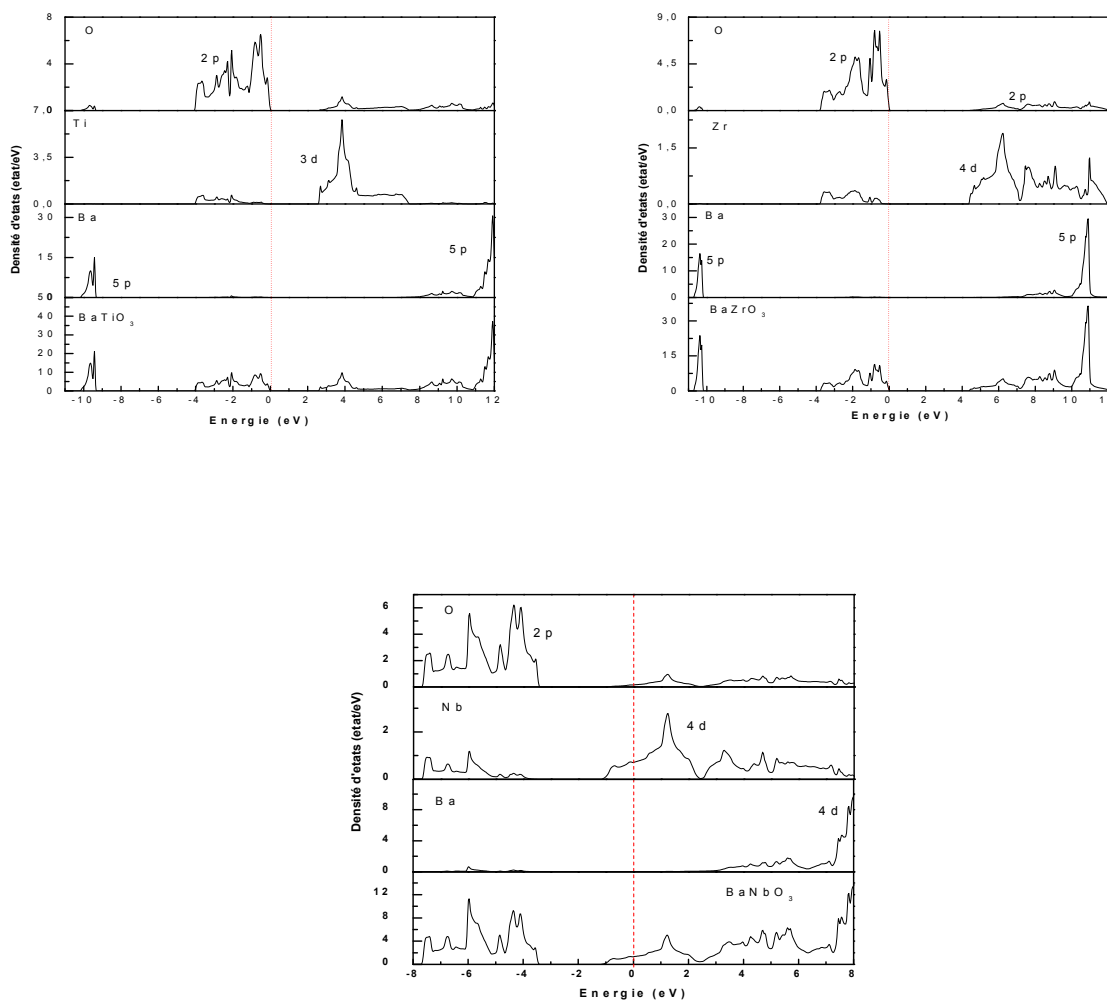


Figure IV.4: Les densités d'états pour $BaTiO_3$, $BaZrO_3$, et $BaNbO_3$.

IV.5 Propriétés de la solution solide $BaNb_{1-x}Ti_xO_3$

Dans le cas général, la solution solide dans un solide cristallin se fait par deux mécanismes:

- la substitution: les atomes étrangers prennent la place des atomes natifs du cristal;
- l'insertion: les atomes étrangers se glissent entre les atomes natifs, dans des sites dits « interstitiels ».

Dans les deux cas, ce sont des défauts ponctuels. Ces mécanismes furent particulièrement étudiés par William Hume-Rothery dans la première moitié du XX^e siècle sur les alliages d'argent, de cuivre et de fer ainsi que sur les composés intermétalliques.

IV.5.1 Propriétés structurales

nous avons pris une super cellule qui contient 40 atomes dont 8 atomes baryum, 8 atomes niobium ainsi que 24 oxygènes. et en respectant la même méthode de travail sauf avec une plus petite grille, la zone de Brillouin contient 63 points spéciaux k

Dans cette partie nous allons étudier la solution solide à base de Baryum tel $BaNb_{1-x}Ti_xO_3$ pour différentes concentrations. La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul.

La structure cristalline de l' alliage quaternaire a été modélisés pour des concentrations variantes allant de 25% jusqu'a 75%. À concentration égale 25 % on a substitue deux atome de Nb par deux atomes de Ti . Pour la concentration 50% c'est quatre atomes de Nb contre quatre de Ti et pour la dernière concentration (75%) on aura deux atomes de Nb et six atomes de Ti .

L'optimisation de la structure se fait en minimisant l'énergie totale en fonction du paramètre de maille et des positions atomiques.

Les courbes donnant les énergies totales calculées en fonction du volume sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan [7]. Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau à l'équilibre $a(\text{Å})$ et le module de compressibilité $B(\text{GPa})$ ainsi que l'énergie de cohésion sont illustrés dans le tableau IV.4. Nous nous sommes contenté de présenter nos résultats en raison de l'absence de données théoriques et expérimentales relatives à ce quaternaire.

$BaNb_{1-x}Ti_xO_3$	$a(\text{Å})$	$B(\text{Gpa})$	$E_{coh}(\text{eV/cell})$
$x = 0$	4.1275	169.3208	-34.4788
$x = 0.25$	4.1034	167.736	-34.0978
$x = 0.5$	4.0798	165.9374	-33.8551
$x = 0.75$	4.0542	164.9076	-33.4451
$x = 1$	4.0318	164.029	-32.776

Tableau IV.4: Paramètre du réseau, le module de compressibilité B ainsi que l'énergie de cohésion pour le quaternaire $BaNb_{1-x}Ti_xO_3$.

La figure IV.5 illustre la variation des paramètres de maille, le module d'incompressibilité ainsi que l'énergie de cohésion calculés pour les différentes compositions x de la solution solide $BaNb_{1-x}Ti_xO_3$. La courbe du paramètre de maille varie presque linéairement avec les concentrations montrant ainsi une concordance entre les calculs *DFT* et la loi de Végard [25] (variation linéaire du paramètre du réseau avec la composition x)

Pour un alliage $A_xB_{1-x}C$, le paramètre du réseau s'écrit [25]

$$a(A_xB_{1-x}C) = x a_{AC} + (1 - x)a_{BC} \quad (\text{IV.3})$$

Où a_{AC} et a_{BC} sont les paramètres cristallins des composés binaires AC et BC respectivement. La variation d'une grandeur (le module d'incompressibilité) est non linéaire en fonction de la concentration, fournissant ainsi un paramètre de désordre que nous calculons en ajustant les courbes obtenues à un polynôme d'ordre deux,

$$B(x)^{ABC} = x B^{AB} + (1 - x)B^{AC} - bx(1 - x) \quad (\text{IV.4})$$

Où b est le paramètre désordre. Le calcul du module d'incompressibilité des différents alliages montrent que sa diminue avec la variation des compositions de Nb et Ti respectivement dans la solution solide $BaNb_{1-x}Ti_xO_3$ comme il est illustré dans la figure (IV.5) avec un paramètre de désordre b qui vaut 2.4836.

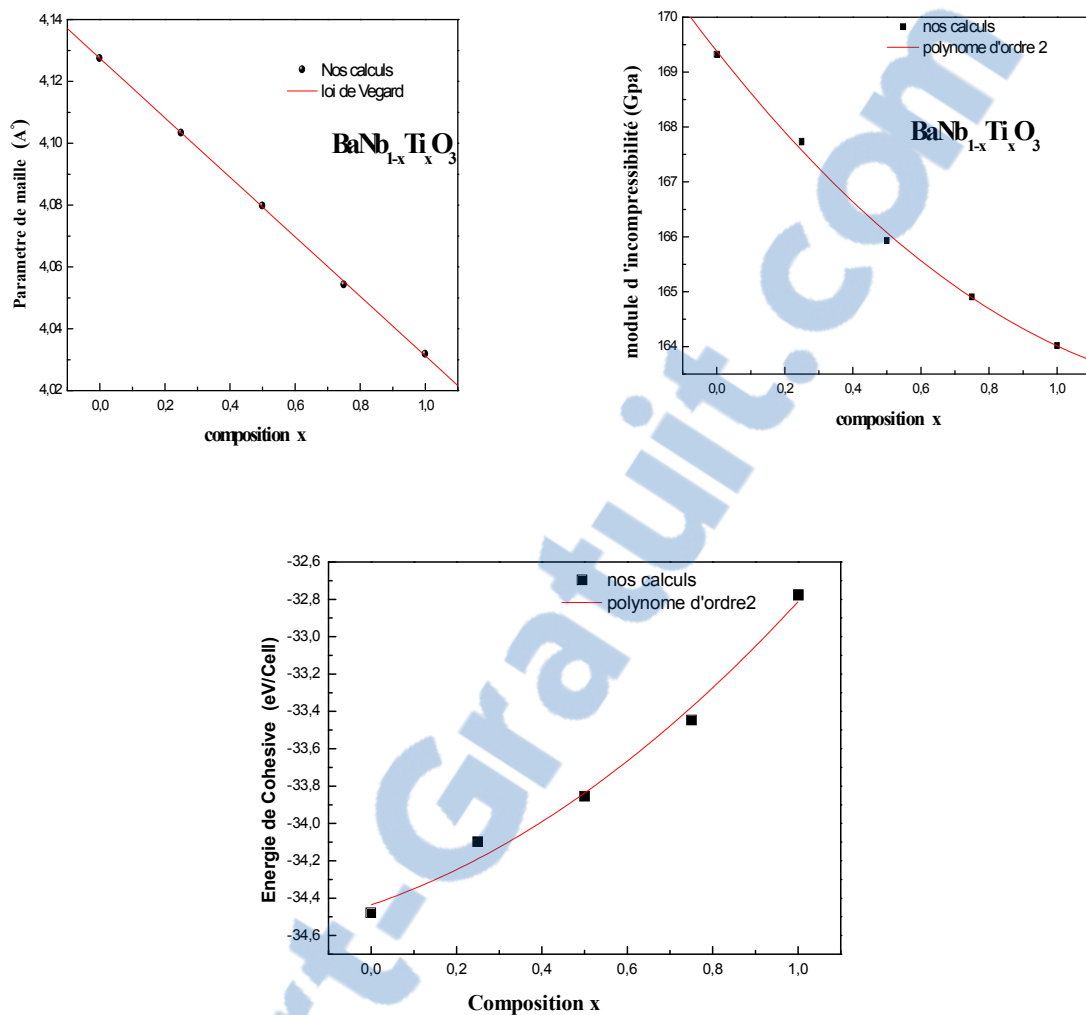


Figure IV.5: Variation du paramètre du réseau, le module d'incompressibilité ainsi que l'énergie de cohésion en fonction de la concentration pour $BaNb_{1-x}Ti_xO_3$

En faisant le même ajustement avec un polynôme d'ordre 2 pour l'énergie de cohésion, nous avons permis d'écrire,

$$E_{Coh} = -34.4359 + 0.7736x + 0.8496x^2 \quad (IV.5)$$

IV 5.2 Propriétés électroniques

A partir des figures (IV.6 et 7), les résultats de la solution solide $BaNb_{1-x}Ti_xO_3$ montrent qu'en faisant varier les concentrations x de 0.25 à 0.75 dans l'alliage quaternaire le comportement métallique reste bien évident. C'est dû aux états $4d$ du niobium toujours présent et quelques états $2p$ de l'oxygène qui occupent le niveau de Fermi. On retrouve un pic intense vers les hautes énergies qui est dû aux états $5p$ du baryum.

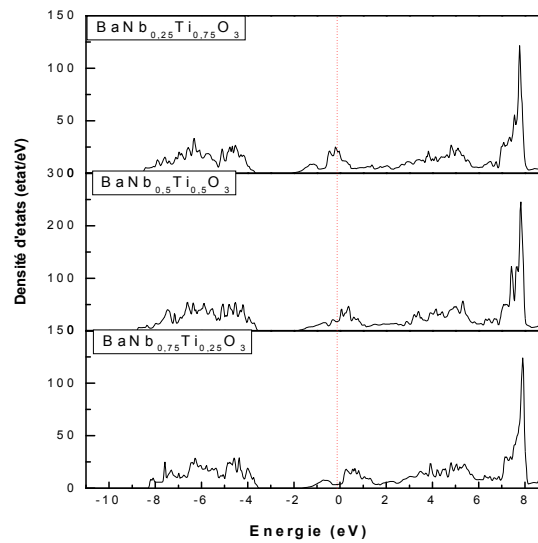


Figure IV.6: Densité d'états de la solution solide $\text{BaNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x= 0.25, 0.5, 0.75$).

Marucco et al [14] ont montré expérimentalement que entre $0 < x < 0.7$, les mesures de résistance électrique de 4.5 K à 2.50 K indiquent que ces composés se comportent comme des métaux. Pour $x = 0.8$, une transition métal-non-métal se produit, qui peut être expliqué par un modèle de saut d'un site à un autre par un effet tunnel.

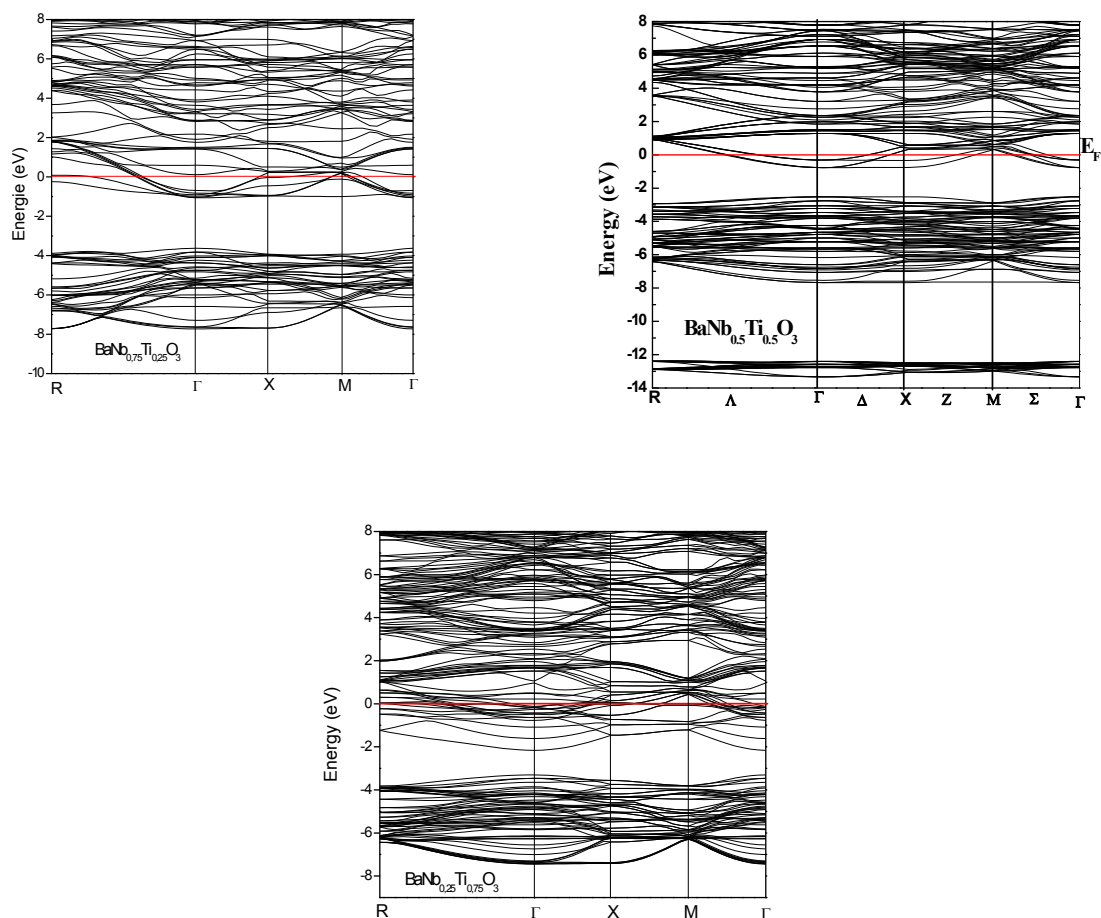


Figure IV.7: Structure de bande de la solution solide $\text{BaNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$).

Références bibliographiques

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, et al., *WIEN2k*, (Schwarz K., Techn. Universität Wien, Austria (2001).
- [2] O. K. Andersen. Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [3] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. B32, 7792 (1985).
- [4] M. C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, Arias, J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64 (4), 1045 (1992).
- [5] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [6] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.77, 3865 (1996).
- [7] F.D. Murnaghan, Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30, 5390 (1994).
- [8] C. B. Vanpeteghem, J. Zhao, R. J. Angel, N. L. Ross, N. Bolfan-Casanova, Geophys. Res. Lett. 33, 03306 (2006).
- [9] B. Magyari, L. Vitos, G. Grimvall, B. Johansson, J. Kollar, Phys. Rev. B 65, 193107 (2002).
- [10] N. Iles, these de doctorat (2010)
- [11] K.H. Hellwege, A.M. Hellwege, Ferroelectrics and Related Substances, New Series, Vol. 3, Landolt-Bornstein, Springer Verlag, Berlin (1969).
- [12] N. Iles, A. Kellou, K. Driss Khodja, B. Amrani, F. Lemoigno, D. Bourbi, H. Aourag, Comput. Mater. Sci. 39, 896 (2007).
- [13] S. Piscunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel, Computational Materials Science 29, 165–178 (2004).
- [14] J.F. Marucco, M. Ocio, A. Forget, D. Colson, Journal of Alloys and Compounds 262–263 454–458 (1997).
- [15] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rerat, A.H. Rashek, N. Iles, B. Bouhafs, Solid State Communications 136 120–125 (2005).
- [16] S. Tinte, M.G. Stachiotti, Physical Review B 58 11959 (1998).
- [17] A.B. Azad, S. Subramaniam, Materials Research Bulletin 37 85–97 (2002).
- [18] Shinsuke Yamanaka, Masaki Fujikane, Tsuyoshi Hamaguchi, Hiroaki Muta, Journal of Alloys and Compounds 359, 109–113 (2003).
- [19] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47, 13164 (1993).
- [20] F. tran. and P.Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)
- [21] A. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [22] H.-J. Hagemann, D. Hennings, Journal of American Ceramic Society 64,590 (1981).
- [23] S.H. Wemple, Physical Review B 2, 2679 (1970).

[24] J. Robertson, *Journal of Vacuum Science and Technology B* 18,1785 (2000).

[25] L. Vegard, *Z. Phys.* 5, 17 (1921).

Application aux doubles pérovskites

Introduction

Les doubles pérovskites ordonnée de formule chimique $A_2MM_0O_6$ [1] ou A peut être un métal alcalino-terreux ou des terres rares, tel que ($A = Ca, Sr, Ba, \dots$). Les sites M et M_0 sont occupé souvent alternativement par différentes métaux de transition. sélectionnés parmi les blocs $3d, 4d$ ou $5d$, tels que ($M = Cr, Fe, Co, Zr$) et ($M_0 = Mo, Re, W, Os$).

Au cours des 66 dernières années et actuellement, les pérovskites doubles sont intensivement étudié depuis l'observation du phénomène magnéto transport dans ces matériaux, tels que: magnéto-résistance colossale (CMR) dans Sr_2FeMoO_6 [2], magnéto-résistance géante (GMR) dans $Sr_2FeW_{1-x}Mo_xO_6$ [3], magnéto-résistance tunnel (TMR) dans Sr_2CrMoO_6 [4] et $Sr_2Fe_{1-x}Mo_xO_6$ [5] ainsi que Sr_2MMoO_6 ($M = Co, Ni$) et Ba_2MMoO_6 ($M = Fe, Co, Mn, Ni$) qui sont utilisé comme anode dans une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) [6,7]. Dans ce chapitre, nous allons essayer de trouver les différentes propriétés de la pérovskite double a base de baryum et de Nb (4d) Ba_2MNbO_6 ($M = Sc, Ti, V$ et Cr). L'étude mettra en lumière l'influence du métal de transition M (3d) sur leurs propriétés structurale, électronique et magnétiques.

V.1 Méthode et détails de calculs

Dans cette partie, on utilise toujours la méthode des ondes planes augmentées et linéarités avec un potentiel total *FP-LAPW* [8, 9], qui a été développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [10, 11] et en appliquant les même condition pour l'énergie de cutoff égal à $l_{max} = 10$ et $R_{mt} \times K_{max} = 8$.

Les valeurs des rayons muffin-tin R_{MT} sont, 2.00, 1.80, 1.90 et 1.60 u.a pour les atomes Ba, Ti (Sc, V, Cr), Nb et O respectivement.

On a utilisé l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) de Perdew- Burke- Ernzerhof [12] pour l'estimation du terme d'échange et de corrélation.

Le calcul a été effectuée d'une façon auto cohérente avec 104 point k dans la zone réduite de Brillouin [13]. Dans nos calculs, nous avons traité les états:

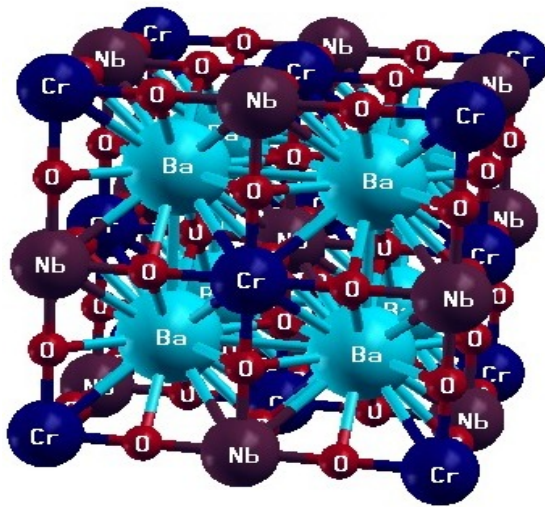
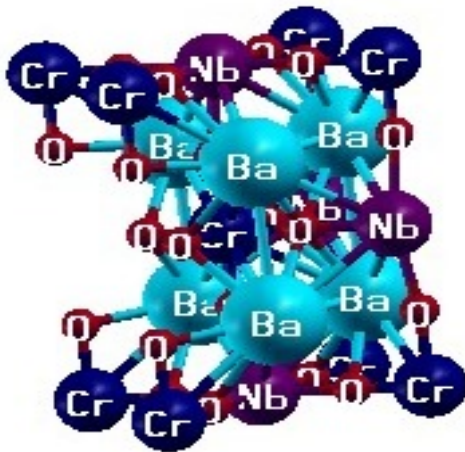
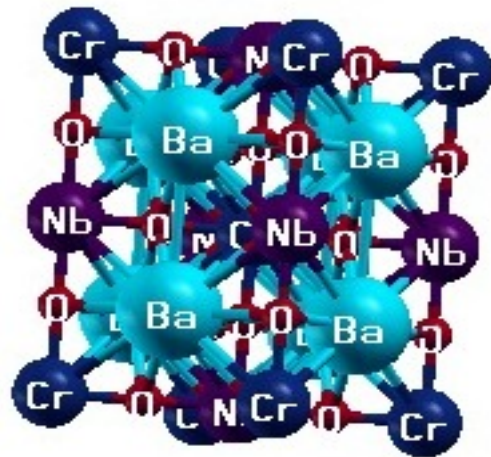
Ba ($5p^6, 6s^2$), Sc ($3d^1, 4s^2$), Ti ($3d^2, 4s^2$), V ($3d^3, 4s^2$), Cr ($3d^4, 4s^2$), Nb ($4d^3, 5s^2$) et O ($2s^2, 2p^4$) comme étant des états de valence et les autres états comme étant des états de cœur.

L'optimisation des doubles pérovskites se fait de la même manière que pour les simples en utilisant l'équation de Murnaghan [14], en plus d'une relaxation pour qu'on puisse déterminer le paramètre interne u .

V.2 Propriétés structurales

Dans un article récent [15, 16] présentant une synthèse exhaustif des propriétés cristallographiques des doubles pérovskites, montre qu'ils peuvent se cristalliser suivant quatre structures [15]:

- ✓ Structure de type cubique: cette structure est définie par un système cubique à faces centrées (cfc) avec un groupe d'espace correspond à ***Fm-3m*** (N° 225) (figure V.1(a)).
 $Ba (0.25, 0.25, 0.75), (0.75, 0.75, 0.25), Cr (0, 0, 0), Nb (0.5, 0.5, 0.5).$
 $O (\pm u, 0, 0), (0, \pm u, 0), (0, 0, \pm u),$ le paramètre u vaut 0.25 et
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- ✓ Structure de type monoclinique: c'est une structure monoclinique primitive avec un groupe d'espace (***P2₁/n***) (N° 14) (figure V.1(b)).
 $Ba (0,50801, 0,538270, 0,25), Cr (0, 0,5, 0), Nb (0,5, 0, 0),$
 $O_1 (0,26714, 0,68868, 0,538190), O_2 (0,18433, 0,23071, 0,54424),$
 $O_3 (0,07679, 0,47639, 0,27315)$ avec $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 90,1941^\circ$
- ✓ Structure de type Orthorhombique: c'est une structure Orthorhombique primitive avec un groupe d'espace (***Pmm2***) (N° 25) (figure V.1(c)).
 $Ba_1 (0, \pm 0,26, 0,55), Ba_2 (0,5, \pm 0,25, 0,06), Cr_1 (0,0, 0,0, 0,0), Cr_2 (0,5, 0,5, 0,55),$
 $Nb_1 (0,5, 0, 0,5), Nb_2 (0, 0,5, 0,5), O_1 (\pm 0,23, 0, 0,23), O_2 (\pm 0,77, 0, 0,77),$
 $O_3 (\pm 0,27, 0,5, 0,78), O_4 (\pm 0,27, 0,5, 0,23), O_5 (0, \pm 0,23, 0), O_6 (0,5, \pm 0,27, 0,55).$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- ✓ Structure de type tetragonal: c'est une structure tétragonal centrées avec un groupe d'espace (***I4/m***) (N° 87) (figure V.1(d)).
 $Ba (0, 0,5, 0,75), (0, 0,5, 0,25), Cr (0,0, 0,0, 0,0), Nb (0,5, 0,5, 0).$
 $O_1 (0, 0, \pm z), O_2 (\pm x, \pm y, 0),$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 Le paramètre interne vaut 0.25 et les paramètres de mailles $\sqrt{2} a \cong \sqrt{2} a \cong c,$ $x=$
 $0,2718, y= 0,2303, z=0,2510$

*a - cubique a faces centré**b - monoclinique**c - Orthorhombic**d - tetragonal***Figure V.1:** Structures cristallines des doubles pérovskites ($A_2BB'O_6$)

La figure (V. 2) représente la variation relative de l'énergie totale en fonction du volume des deux configurations magnétiques (FM) et non magnétique (NM) pour les doubles pérovskites.

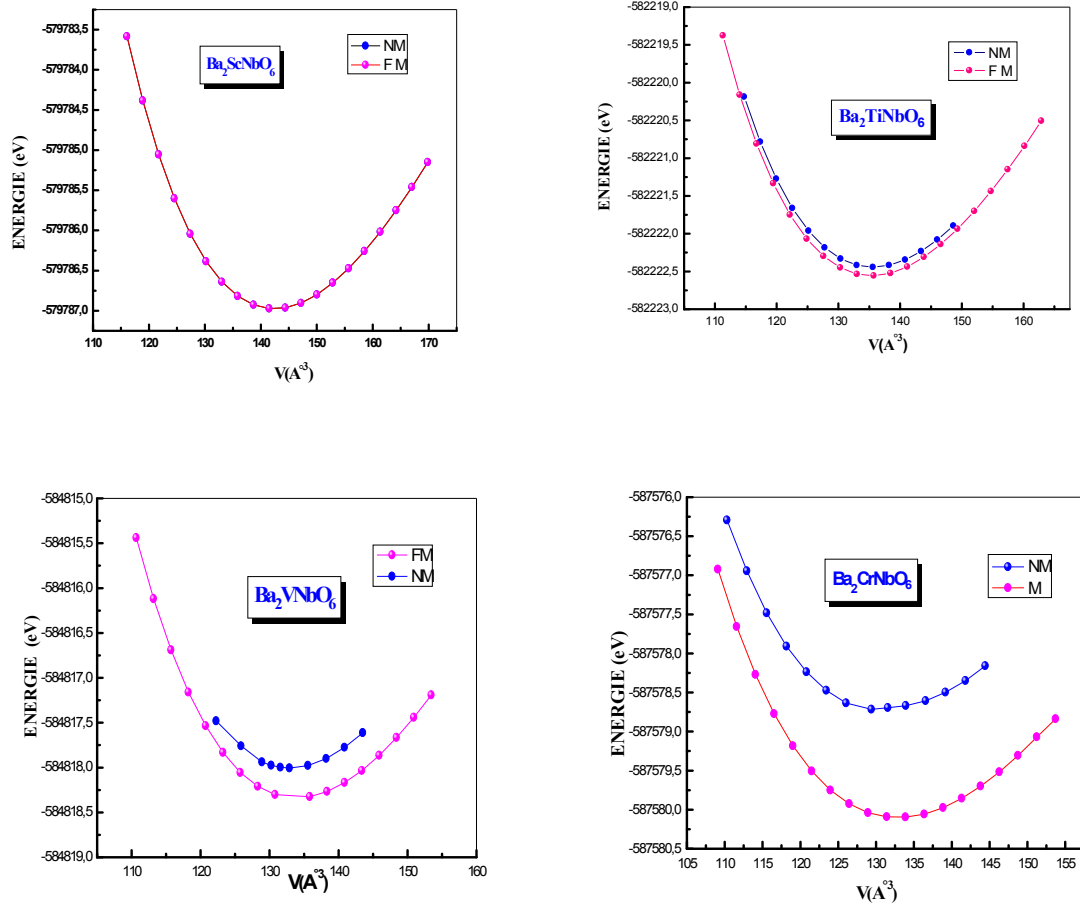


Figure V.2: Les énergies totales calculées en fonction du volume pour les doubles pérovskites Ba_2XNbO_6 ($X = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$ et Cr) pour les deux phases non magnétique (NM) et magnétique (FM).

Compte tenu des courbes, on en déduit que les composés $\text{Ba}_2\text{TiNbO}_6$, Ba_2VNbO_6 , $\text{Ba}_2\text{CrNbO}_6$ sont ferromagnétiques en volume tandis que $\text{Ba}_2\text{ScNbO}_6$ est non magnétique.

Le tableau (V.1) regroupe les différents résultats des propriétés structurales des doubles pérovskites obtenues et comparer aux résultats expérimentaux et théoriques précédents. En effet, les valeurs des paramètres de maille obtenues avec la *GGA* sont supérieures de 1.28 %, 1.25 %, 1.92 % et 2.3% par rapport à celles obtenues avec la *LSDA* par M. Musa Saad [16] pour les quatre composés Ba_2XNbO_6 ($X = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$ et Cr) respectivement.

Ba_2XNbO_6	$a(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	B'	u	$E_{coh}(\text{eV/cell})$
Ba_2ScNbO_6	8.2727 ^a	154.6459 ^a	4.2573 ^a	0.2569 ^a	-67.37836 ^a
	8.168 ^{b, c}			0.258 ^d	
	8.2340 ^b				
Ba_2TiNbO_6	8.1552 ^a	165.3067 ^a	4.3361 ^a	0.2494 ^a	-67.415083 ^a
	8.0520 ^e			0.254 ^e	
Ba_2VNbO_6	8.1093 ^a	165.5883 ^a	4.1799 ^a	0.2501 ^a	-67.713706 ^a
	7.9560 ^f			0.251 ^e	
Ba_2CrNbO_6	8.1025 ^a	164.4584 ^a	4.5113 ^a	0.251 ^a	-67.56480 ^a
	7.9180 ^g			0.250 ^e	

^a Ce travail ^b Expt. Ref. [15]. ^c Ref. [17] ^d Expt. Ref. [18]. ^e FP-LMTO (code LMTART. Ref. [16]. ^f FP-LMTO Ref. [19].
^g Ref. [20].

Tableau V.1: Paramètres de maille a (\AA), module d'incompressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , paramètre interne u ainsi que l'énergie de cohésion des doubles pérovskites Ba_2XNbO_6 ($X = Sc, Ti, V$ et Cr), calculés à l'équilibre; les résultats sont comparés aux données expérimentales ainsi qu'à ceux obtenus par d'autres approches numériques.

Le paramètre du réseau de Ba_2ScNbO_6 est supérieur de 0.47 % par rapport à la valeur expérimentale obtenue par P. W. Wanes [15]. Dans La figure V.3, il est montré que le paramètre de maille décroît en fonction du nombre atomique de l'élément X (Sc, Ti, V et Cr). Cela signifie que la taille de l'atome X influe sur le volume de la maille élémentaire.

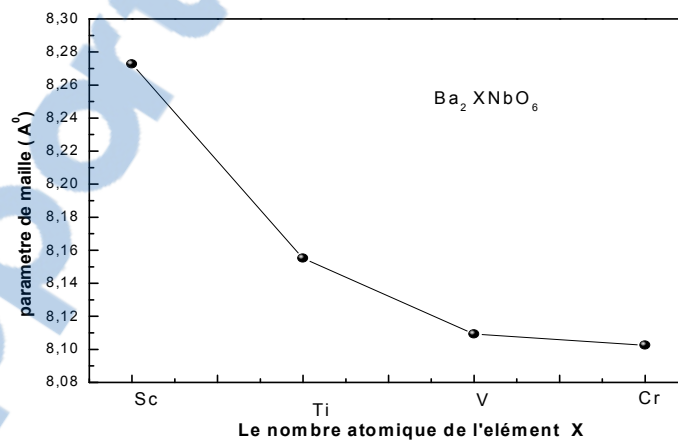


Figure V.3: Variation du paramètre de maille en fonction de l'élément X des doubles pérovskites Ba_2XNbO_6 ($X = Sc, Ti, V$ et Cr).

Nous pouvons constater que les valeurs de l'énergie de cohésion sont négatives pour tout les composés, cela veut dire que les matériaux sont stable et peuvent synthétiser expérimentalement. Nous tenons à mentionner qu'il n'existe pas dans la littérature de données expérimentales ou théoriques du module d'incompressibilité B , sa première dérivée B' ainsi que l'énergie de cohésion de ces composés.

V.3 Propriétés élastiques

L'étude des propriétés élastiques présente plusieurs intérêts car elles se rapportent aux diverses propriétés fondamentales de l'état solide telles que: l'équation d'états, les spectres des phonons et elles sont liées thermodynamiquement à la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion et le paramètre de Gruneissen. Les constantes élastiques sont très importantes pour la science de la terre, cette importance ressorte du fait que les informations principales sur la Terre profonde sont obtenues sismologiquement, et les vitesses d'ondes sismiques sont liées aux propriétés élastiques des roches et des minéraux formant la terre. Ainsi, les valeurs des constantes élastiques donnent des informations importantes au sujet de l'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité structurelle [14].

En 1678, Robert Hooke publie l'article « De Potentiâ Restitutiva », ou « Of spring ». Il contient les résultats des expériences de Hooke sur les corps élastiques pouvaient revenir à leur état initial après l'application de contraintes extérieures. Cependant, cette capacité de retour à l'état antérieur sans dommage résiduel est restreinte à des déformations dues à des contraintes limitées. Au-delà de ce domaine s'étend le domaine des déformations irréversibles et de la rupture. Les modules d'élasticité relient d'une façon linéaire le tenseur des contraintes à celui des déformations dans le régime où la loi de Hooke s'applique.

Les matériaux à symétrie cubique possèdent seulement trois modules d'élasticité indépendants à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les calculs des constantes élastiques reposent sur la méthode développée par *Mehl* détaillée dans [21, 22], qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression.

Pour calculer la différence des modules d'élasticité, $C_{11}.C_{12}$, on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivant:

$$D1 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (V.1)$$

Ou δ est la contrainte appliquée

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V \delta^2 + O[\delta^4] \quad (V.2)$$

Avec $E(0)$ l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte), V est le volume de la cellule unitaire.

Par ailleurs, le module d'incompressibilité pour un cristal cubique isotrope, s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} [23] comme suit:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{V.3})$$

Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé. La forme finale de ce tenseur diagonale est donnée par

$$D2 = \begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (\text{V.4})$$

L'énergie totale devient

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{V.5})$$

En combinant les équations (V.2) et (V.3), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (V.5).

Les différentes grandeurs C_{11} , C_{12} et C_{44} à $T=0$ et à $P=0$ GPa pour les quatre doubles pérovskites sont regroupé au tableau V.2

Ba_2XNbO_6	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Ba_2ScNbO_6	292.362	88.437	90.607
Ba_2TiNbO_6	306.952	100.761	96.249
Ba_2VNbO_6	302.175	103.347	100.886
Ba_2CrNbO_6	326.754	105.360	117.759

Tableau V.2 les constantes élastiques C_{ij} (en GPa) à pression nulle pour Ba_2XNbO_6 ($X = Sc, Ti, V, Cr$)

V.3.1 Critères de stabilités

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par M. Born et K. Huang [24, 25] qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en puissances dans la contrainte imposée et en imposant la convexité de l'énergie, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie.

A partir du tableau (V. 2), nous constatons que les valeurs des constantes d'élasticité sont positives et vérifié les critères de stabilités [26], indiquant ainsi la stabilité de nos matériaux qui peuvent être synthétisés.

$$C_{11}-C_{12} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11}+2C_{12} > 0, \quad C_{11} > B > C_{12}$$

Il est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale ou théorique donc on considère ces résultats des constantes élastiques comme une base de référence servant davantage les futures projets.

V.3.2 Propriétés mécaniques

L'intérêt d'étudier la dureté des semi-conducteurs est principalement leur utilisation dans la fabrication des dispositifs dans beaucoup domaines d'applications [27]. Les constantes élastiques sont souvent liées aux paramètres macroscopiques tels que le module de cisaillement G et le module de Young E , l'anisotropie et le coefficient de Poisson. Le paramètre d'anisotropie A donné par l'expression:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{V.6})$$

Pour un cristal isotrope, A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope.

Le module de cisaillement G qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{V.7})$$

le module de Young E est une contrainte uni axiale qui effectue une dilation linéaire faible par rapport à l'épaisseur (exprime le force des liaisons atomique)[28]

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{V.8})$$

le coefficient de Poisson ν qui a été mis en évidence analytiquement par Denis Poisson, mathématicien Français (1781-1840), auteur de travaux sur la physique mathématique et la mécanique, qui en détermina la valeur à partir de la théorie moléculaire de la constitution de la matière. Le coefficient de Poisson fait partie des constantes élastiques. Il est théoriquement égal à 0,25 pour un matériau parfaitement isotrope et est en pratique très proche de cette valeur qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué [29]

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (\text{V.9})$$

Le calcul précis sur la croissance des cristaux et des dispositifs électroniques en semi-conducteurs et par conséquent sur leurs comportements et leurs fiabilités exige la connaissance du module de Young et du coefficient de Poisson, en particulier pour des orientations cristallographiques spécifiques définissant la surface du semi-conducteur [30].

➤ **Vitesses de propagation des ondes élastiques et température de Debye**

La température de Debye θ_D , qui est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur calorifique et la température de fusion. À base température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Elle est obtenue à partir des constantes élastiques, l'expression reliant la température de Debye et la vitesse d'onde élastique moyenne V_m [31-34] est décrite par:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (\text{V.10})$$

avec M étant la masse molaire, ρ la masse volumique, N_a le nombre d'Avogadro, n la densité atomique, h la constante de Planck, k la constante de Boltzmann et θ_D la température de Debye. La vitesse d'onde élastique moyenne V_m est donnée par l'expression suivante:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{V.11})$$

Dans lesquelles V_t et V_l sont respectivement les vitesses d'ondes acoustiques longitudinales et transversales. Ces deux paramètres peuvent être estimés à partir des modules d'incompressibilité B et de cisaillement G via les équations de Navier [34]:

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{V.12})$$

$$V_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{V.13})$$

Les valeurs calculées pour les différents modules (G , E , A , ν , V_l , V_t , V_m et \square_D) pour les doubles pérovskites sont résumés dans le tableau V.3. On voit clairement que le coefficient A est proche de l'unité pour les quatre composés ce qui nous permet de dire que ces composés sont des matériaux isotropes.

Du point de vue ductilité et fragilité [35], le rapport B/G pour les quatre matériaux est en général en dessous de la valeur critique 1.75 qui sépare entre les matériaux malléables (ductile) et fragile (brittle) (fragile $<1.75 <$ ductile) ce qui nous permet de classer les composés comme des matériaux fragiles.

La stabilité du cristal contre le cisaillement qui est donnée par le coefficient de Poisson ν , prend formellement des valeurs entre -1 et 0.5, qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne

change pas. Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (cristaux ioniques), la valeur du ν est habituellement près de 0.25 [36]. Pour les matériaux à liaison covalente ν est petit ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\nu=0.33$ [36]. Le coefficient de poisson pour nos matériaux est de l'ordre de 0.25 qui suggère des liaisons à un caractère ionique.

Ba_2XNbO_6	Sc	Ti	V	Cr
B_0 (GPa)	156.412	169.491	169.623	179.158
Harison	129.111	133.831	130.725	142.906
A	0.888	0.933	1.015	1.064
G	95.149	98.987	100.2975	114.935
B_0/G	1.6440	1.7120	1.6910	1.5590
E	237.324	248.572	251.3515	284.060
ν	0.247	0.2550	0.2535	0.2350
$C_{12}-C_{44}$	-2.17	4.51	2.46	-12.40
v_l (m s ⁻¹)	8879.695	8940.455	8866.0395	9291.463
v_t (m s ⁻¹)	5146.289	5122.998	5098.0085	5463.564
V_m (m s ⁻¹)	5408.838	5398.013	5367.5665	5723.199
θ_D (K)	556.210	563.094	563.0875	599.530

Tableau V.3: le module de Young E (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le coefficient de poisson ν , le coefficient A , $C_{12}-C_{44}$ pression de Cauchy, les vitesses du son longitudinale, transversale et moyenne (V_l , V_t et V_m en m s⁻¹) et la température de Debye θ_D (K) calculés pour les doubles pérovskites

Les composés Ba_2TiNbO_6 et Ba_2VNbO_6 possèdent une pression de Cauchy positive ($C_{12}-C_{44} > 0$). En tenant compte du critère Pettifor [37] sur la pression de Cauchy, les deux composés sont considérés comme des matériaux ductiles (par rapport aux autres) avec des liaisons à caractère métallique. Les autres matériaux, possédant une pression de Cauchy négative ($C_{12}-C_{44} < 0$), sont vues comme des matériaux fragiles avec des liaisons à caractère ionique.

Pour l'ensemble des systèmes étudiés, il apparait que les ondes élastiques isotropes longitudinales se propagent plus rapidement que les ondes élastiques isotropes transversales. Nous remarquons aussi une décroissance des valeurs obtenues pour la température de Debye θ_D lorsque le paramètre de maille croît à pression et température nulles (**Figure V.4**).

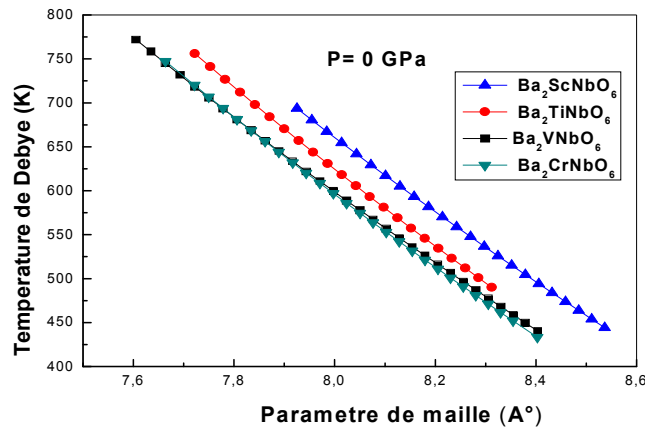


Figure V.4: Variation de la température de Debye en fonction du paramètre de maille pour les doubles pérovskites Ba_2XNbO_6 ($X = Sc, Ti, V$ et Cr) à $T=0$ K et $P=0$ GPa

V.4 Propriétés électroniques

Les calculs de structure électronique nous informent sur la répartition énergétique des électrons par un diagramme de bandes. Cependant, il existe une classe qui est qualitativement mal décrite. Citons les matériaux fortement corrélés qui contiennent les états d et f dans lequel les orbitales sont localisées. Afin de prodiguer des solutions à ce problème, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé avec le terme de Hubbard U ($GGA+U$) [38, 39] qui consiste à rajouter à la fonctionnelle GGA un hamiltonien de type Hubbard traité en champ moyen, il représente l'interaction de coulomb intra atomique appliquée aux états localisés. Nous avons réalisé des calculs avec $GGA+U$ pour les oxydes de Ti , V , Cr ainsi que Nb avec l'objectif d'établir la meilleure valeur du paramètre U_{eff} à utiliser afin de faire correspondre l'énergie calculée avec celle trouvée avec celles d'autres théories ainsi que celles expérimentales. Pour pouvoir fixer la valeur de U , nous avons procédé à un tâtonnement allant de 1 jusqu'à 10 pour les autres atomes X ($X = Ti, Cr, V$) et de Nb . Après calcul et en comparant avec les résultats obtenus avec d'autres codes [16, 19], nous avons pris: $U_X = 4 Ryd = 0.29$ eV et $U_{Nb} = 3 Ryd = 0.22$ eV.

V.4.1 Densité électronique

La densité d'états près du niveau de Fermi conditionne très souvent le comportement physique des métaux [40]. Nous avons calculé la densité d'état total et partiel avec la GGA , $GGA+U$ ainsi que l'approximation modifiée de Becke Johnson qui a été proposée par Tran et Blaha (mBJ) [41, 42] qui donne de meilleures valeurs et peut reproduire les données expérimentales du gap.

Quand nous avons appliqué la *GGA* avec le terme de Mott-Hubbard U , le grand changement est localisé près du niveau de Fermi. Quelques nouveaux pics apparaissent au dessus et autour de ce niveau. Les orbitales $3d$ et $4d$ sont en grande partie modifiés.

Les figures (V.5) représentent les densités d'état totales et partielles. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies. Il ressort clairement l'existence de trois régions distinctes séparées par des gaps pour les doubles pérovskites Ba_2ScNbO_6 et Ba_2CrNbO_6 et un caractère demi métallique pour les autres pérovskites.

Le Ba_2ScNbO_6 est un matériau non magnétique avec une largeur du gap qui vaut 3.188 eV qui est localisé entre les sous états de Sc ($3d$: t_{2g} et e_g) et de Nb ($4d$: t_{2g}). Le pic intense présent dans le domaine des basses énergies (inférieur à -9 eV) est dû essentiellement aux états $5p$ de Ba . Comme, Il existe une hybridation entre les états Sc ($3d$), Nb ($4d$) et les états O ($2p$) dans le domaine d'énergie entre -4 eV et 0 eV. Les pics présent dans la gamme des hautes énergies montrent la contribution des différents éléments chimiques inclus dans ces matériaux.

Nous pouvons constaté aussi que pour Ba_2TiNbO_6 et Ba_2VNbO_6 , la densité d'états électroniques n'est pas symétrique due à l'apparition de niveaux supplémentaires dans l'intervalle énergétique entre -0.98111 à 0.81485 eV et -1.06751 à 0.32025 respectivement pour Ba_2TiNbO_6 et Ba_2VNbO_6 des spins up qui sont dus aux états de $X(Ti, V)$ ($3d$: $t_{2g}\uparrow$) et Nb ($4d$: $t_{2g}\uparrow$).

La valeur de la densité d'états des spins down près du niveau de Fermi est nulle donc la polarisation de spin est à 100%, expliquant le caractère demi-métallique . Les pics dans le domaine de basses d énergie (inférieur à -9 eV) sont les états $5p$ de Ba . Il existe une hybridation entre les états $X(Ti, V)$ ($3d$), Nb ($4d$) et les états $O(2p)$ dans le domaine d'énergie compris entre -7 eV et -2 eV. La région énergétique restante (haute énergie) où tous les atomes contribuent à la conduction. Le composé Ba_2CrNbO_6 est un semi-conducteur à large gap qui vaut 3.114 e V pour les spins up et de 3.204 pour les spins down. On peut diviser l'intervalle de l'énergie en trois régions:

La région comprise entre de -14 à -9eV, provenant de la contribution des états $5p$ du Baryum.

La région de -5 à 0 eV où l'on observe les contributions des états de Cr ($3d$: $t_{2g}\uparrow$) qui est prédominante, Nb ($4d$: $t_{2g}\uparrow\downarrow$ et $e_g\uparrow\downarrow$) ainsi que quelques états $2p$ de l'oxygène.

Pour les hautes énergies tous les atomes contribuent à la conduction. Les résultats de nos calculs sont généralement en accord avec la littérature [16].

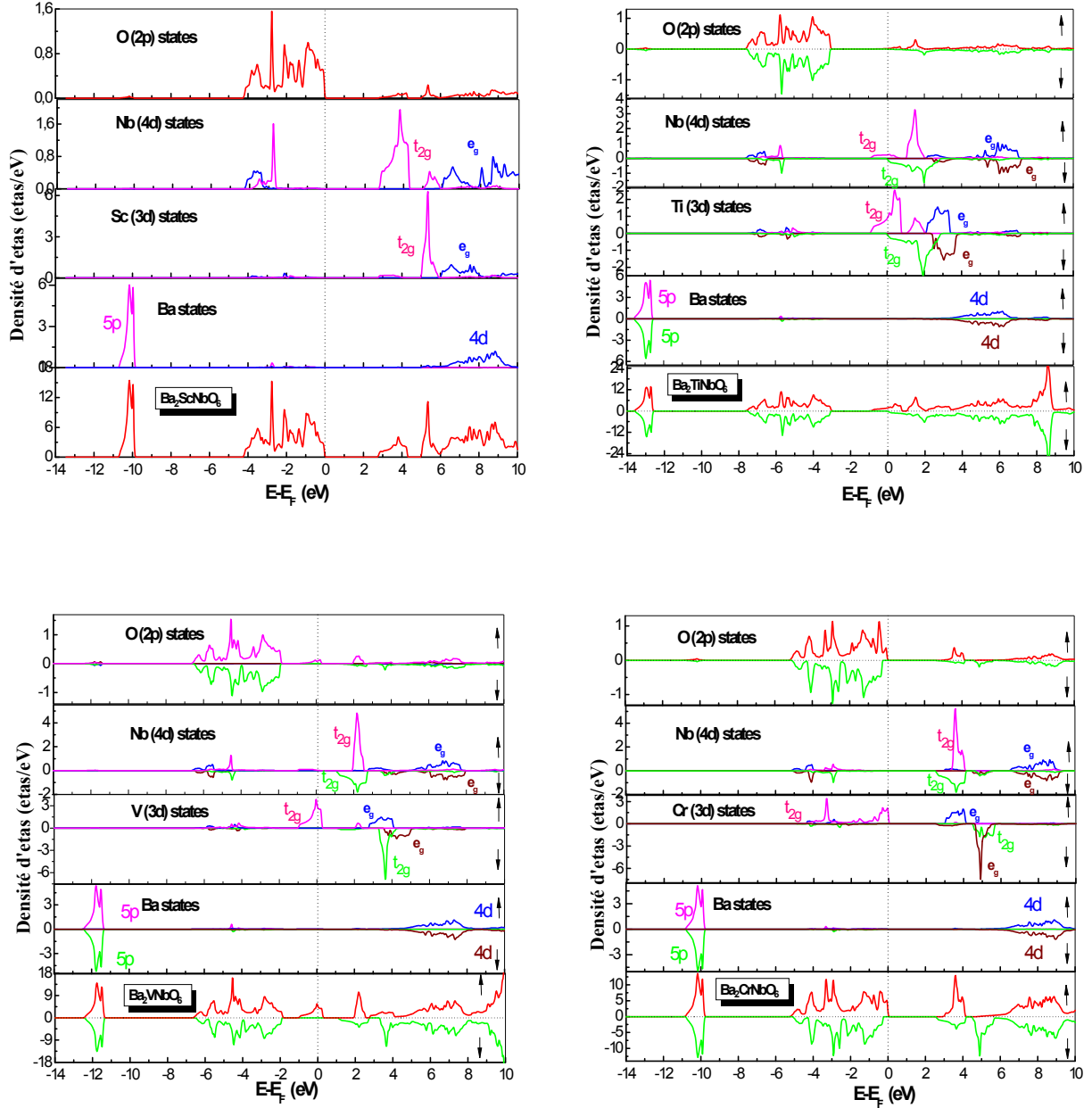


Figure V.5: Les densités d'états totales et partielles des doubles pérovskites Ba_2XNbO_6 ($X = Sc, Ti, V$ et Cr).

On peut calculer la polarisation P au niveau de Fermi de chaque composé à partir de la relation suivante:

$$P(\%) = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \quad 100\% \quad (V.14)$$

Où $n_{\uparrow}(E_F)$ et $n_{\downarrow}(E_F)$ représentent la densité d'états au niveau de Fermi des spins majoritaires et minoritaires respectivement.

Matériau	Ba ₂ ScNbO ₆	Ba ₂ TiNbO ₆	Ba ₂ VNbO ₆	Ba ₂ CrNbO ₆
P(%)	0.00	100	100	95

Tableau V.4: La polarisation du spin au niveau de Fermi du composé Ba₂XNbO₆ (X(Sc, Ti, V, Cr))

IV.4.2 Structure de bandes

Les structures des bandes des doubles pérovskites sont illustrées sur les figures (V.6,7, 8, 9) en utilisant les trois approximations *GGA*, *GGA +U* ainsi dans les deux directions de spin (majoritaire et minoritaire). Le calcul est effectué le long des différentes directions de haute symétrie.

Le Ba₂ScNbO₆ est un semi conducteur à large gap directe suivant la direction gamma qui vaut 3.188 eV avec mBJ-GGA, cette valeur est très proche de la valeur expérimentale 3.60 eV [18] ce qui n'est pas le cas pour les autres approximations.

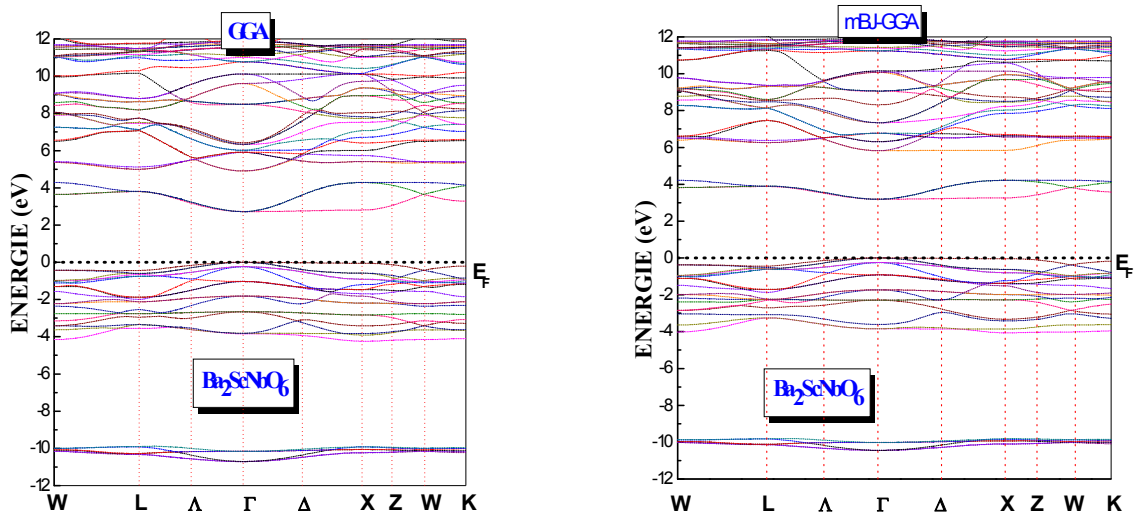


Figure V.6: Structure de bande du composé ferromagnétique Ba₂ScNbO₆ avec les deux approches GGA, et mBJ-GGA

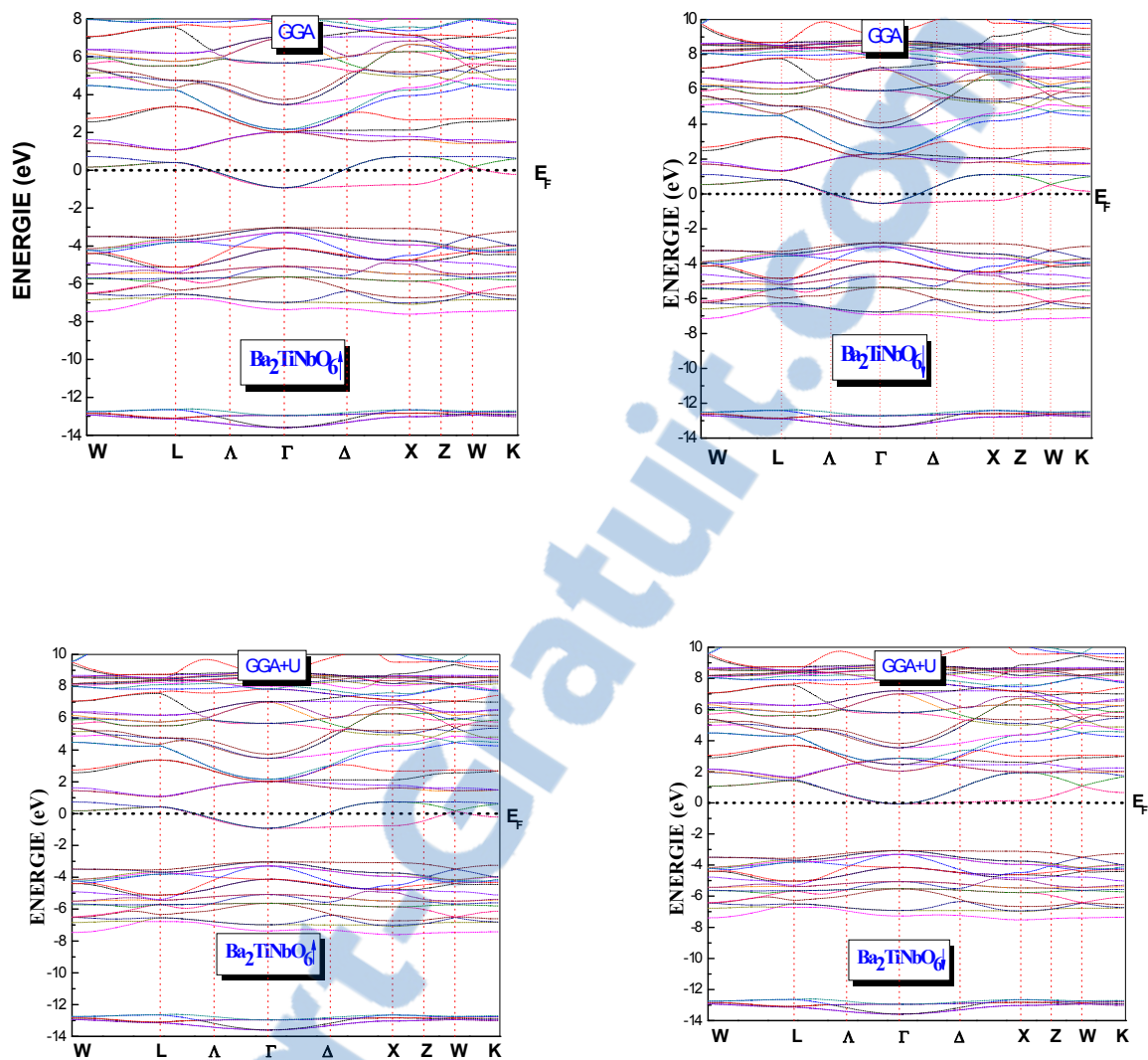


Figure V.7: Structure de bande du composé ferromagnétique Ba_2TiNbO_6 avec les deux approches GGA et GGA+U

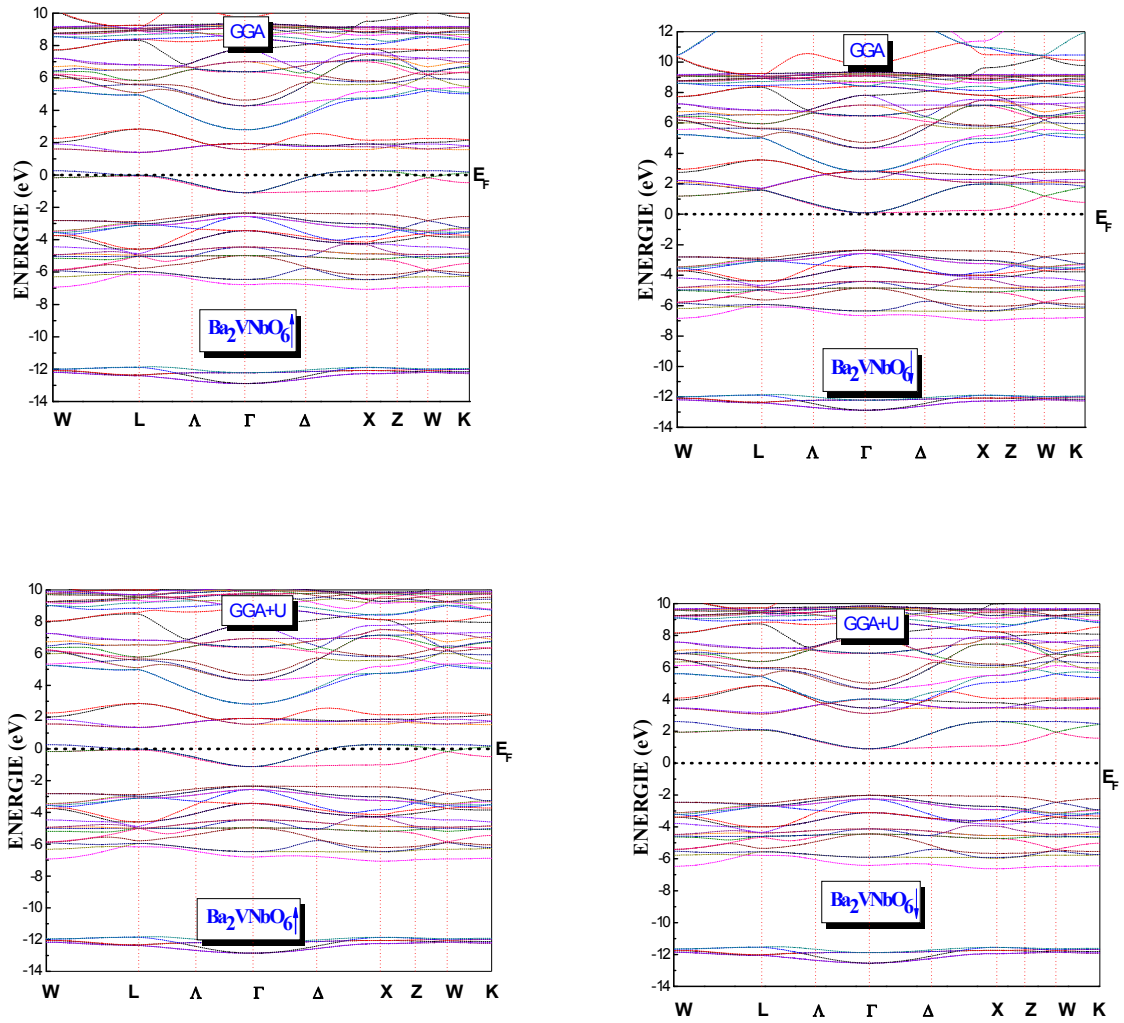


Figure V.8 : Structure de bande du composé ferromagnétique Ba_2VNbO_6 avec les deux approches GGA et GGA+U

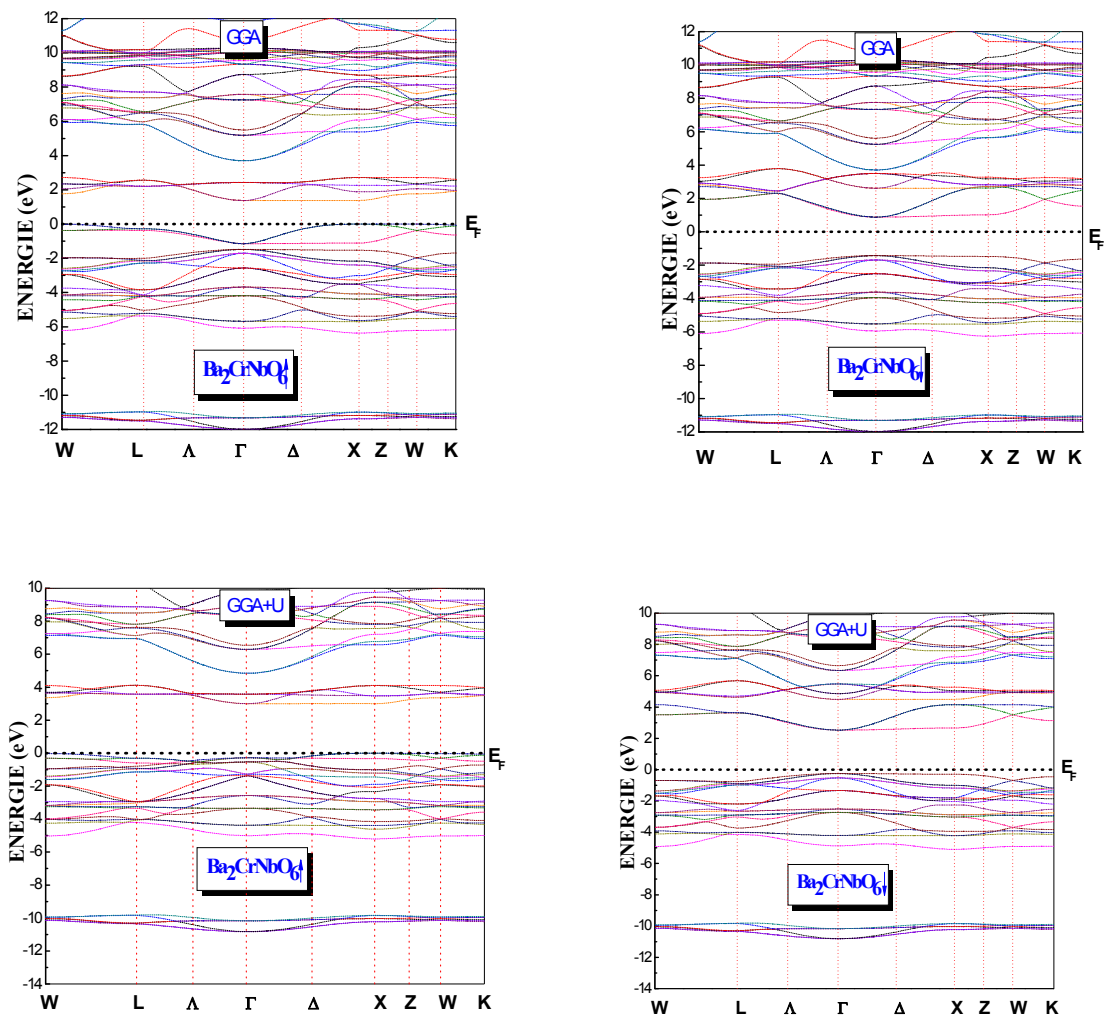


Figure V.9: Structure de bande du composé ferromagnétique Ba_2CrNbO_6 avec les deux approches GGA et GGA+U.

Donc la $GGA+U$ présente des meilleurs résultats en comparant avec les données GGA pour les demi-métaux (HM).

Les différentes valeurs des gaps dans les deux directions up et dn sont regroupé au tableau V.5. Cette approximation reproduit les propriétés déjà données par musa saad [16].

	Ba ₂ ScNbO ₆	Ba ₂ TiNbO ₆	Ba ₂ VNbO ₆	Ba ₂ CrNbO ₆
up	GGA	2.45 ^a	Metal ^a	Metal ^a
	GGA+U	2.72 ^a , 2.79 ^b	Metal ^{a,b}	Metal ^{a,b}
	mBJ	3.188 ^a		
	E _{g (r-r)} (eV)			
dn	GGA		Metal ^a	2.4559 ^a
	GGA+U		2.10 ^a	2.92 ^a , 3.18 ^b
	Exp	3.60 ^c		2.77 ^a , 2.95 ^b

^a Ce travail, ^b FP-LMTO (code LMTART. Ref. [16], ^c Expt. Ref. [18].

Tableau V.5: Energie de gap des composé Ba₂XNbO₆ avec X (Sc, Ti, V, Cr)

V.5 Propriétés magnétiques

En utilisant la méthode auto cohérente $FP-LAPW$. Une étude systématique a été effectuée sur l'influence de l'élément de transition X (Sc, Ti, V, Cr) sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la série des doubles pérovskites à basse de Baryum. Le moment magnétique total de la cellule unité de nos matériaux est décomposé en contributions des sphères atomiques et de la région interstitielle, représenté dans Tableau V.6.

Pour les deux approches utilisées la majeure partie de ces moments magnétiques sont fortement localisées dans le site de l'élément de transition X des doubles pérovskites Ba₂XNbO₆ ($X= Sc, Ti, V$ et Cr), et le reste est distribué sur les autres atome, avec de faibles contributions de l'atome de (Ba), de l'atome d'oxygène (O), de (Nb) et de la région interstitielle. Le figure (V.10) montre une variation linéaire du moment magnétique en fonction du nombre atomique X de chaque atome. On remarque aussi que d'après la figure (V.11), la demi métallicité apparaît au dessus des valeurs de paramètres de maille. Il est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale des moments magnétiques pour ces composés.

Matériau		Ba	X	Nb	O	Interstitial	Total	ordre Magnétique
Ba ₂ ScNbO ₆	GGA	0.000 ^a	0.000 ^a	0.001 ^a	0.000 ^a	0.004 ^a	0.003 ^a	NM ^a
	GGA+U	0.000 ^a 0.000 ^b	0.000 ^a 0.000 ^b	0.000 ^a 0.000 ^b	0.000 ^a 0.000 ^b	0.000 ^a 0.000 ^b	0.000 ^a 0.000 ^{b]}	NM ^a NM ^b
Ba ₂ TiNbO ₆	GGA	0.000 ^a	0.039 ^a	0.014 ^a	-0.002 ^a	0.025 ^a	0.065 ^a	NM ^a
	GGA+U	0.005 ^a 0.033 ^b	0.575 ^a 0.910 ^b	0.201 ^a 0.218 ^b	-0.016 ^a -0.043 ^b	0.306 ^a 0.286 ^b	1.000 ^a 1.002 ^b	FM ^a FM ^b
Ba ₂ VNbO ₆	GGA	0.006 ^a	1.480 ^a	0.161 ^a	-0.019 ^a	0.426 ^a	1.96 ^a	FM ^a
	GGA+U	0.000 ^a 0.022 ^b	1.531 ^a 1.976 ^b	0.105 ^a 0.243 ^b	-0.022 ^a 0.039 ^b	0.493 ^a	2.000 ^a 2.030 ^b	FM ^a FM ^b
Ba ₂ CrNbO ₆	GGA	-0.000 ^a	2.516 ^a	0.055 ^a	0.013 ^a	0.323 ^a	2.972 ^a	FM ^a
	GGA+U	0.001 ^a 0.022 ^b	2.645 ^a 2.930 ^b	0.020 ^a 0.352 ^b	0.005 ^a -0.024 ^b	0.304 ^a	2.9953 ^a 3.182 ^b	FM ^a FM ^b

^a Ce travail, ^bFP-LMTO (code LMTART. Ref. [16])

Tableau V.6: Moment magnétique total et partiel des doubles pérovskites Ba₂XNbO₆ (X= Sc, Ti, V et Cr) avec les deux approximations GGA et GGA+U

Les valeurs calculées en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U par la même méthode de calcul FP-LAPW sont similaires a celles trouver par Musa Saad [9, 28].

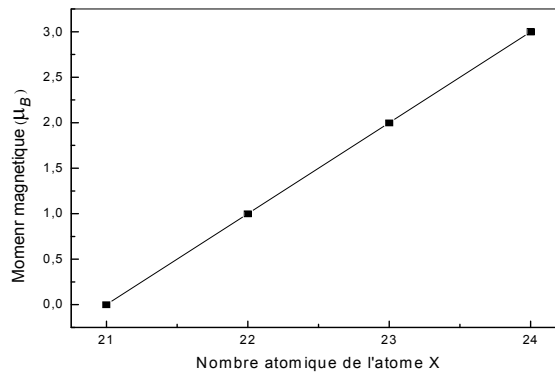


Figure V.10: Variation du moment magnétique en fonction du nombre atomique de l'élément X des doubles pérovskites Ba₂XNbO₆ (X= Sc, Ti, V et Cr).

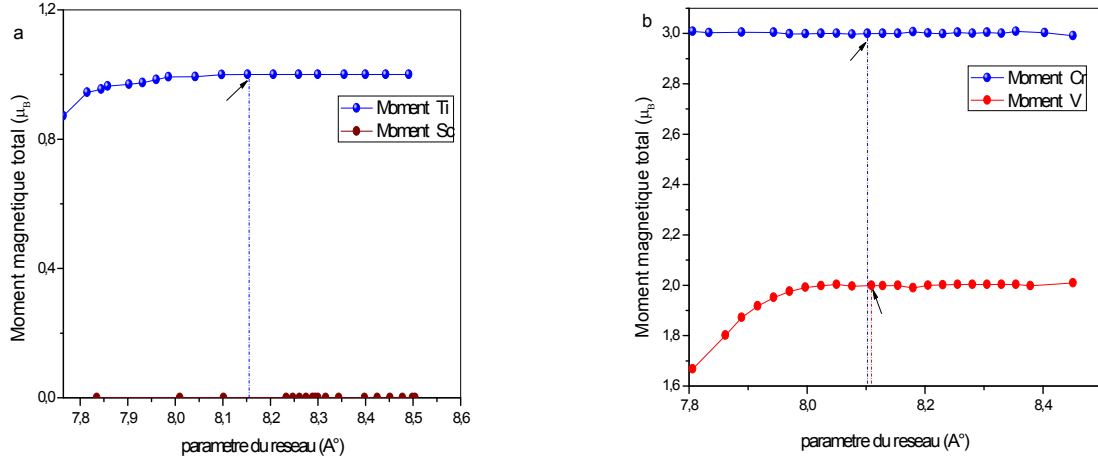


Figure V.11: Variation du moment magnétique en fonction du paramètre de réseau des doubles pérovskites Ba_2XNbO_6 ($X = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$ et Cr). La flèche indique le paramètre du réseau à l'équilibre.

V.6 Propriétés thermiques

Les phonons sont l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière de mouvement vibratoire connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique. Un mode normal de vibration est un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence. Ces modes ont une grande importance, notamment parce que tout mouvement de type vibratoire dans un solide peut-être représenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibration de fréquences différentes (ν): ils peuvent être compris comme les vibrations élémentaires du réseau, où chaque atome le formant peut être vue comme un oscillateur harmonique.

Ainsi, l'énergie du cristal, sous l'approximation harmonique sera:

$$E = E_0 + \sum_{j=1}^{3N} h\omega_j \left(\omega_j + 1/2 \right) \quad (\text{V.15})$$

Où E_0 dépend du volume et du nombre d'atome dans le cristal, j étant l'indice des différents modes normaux de vibration, et ω_j est un nombre quantique vibrationnel associé au mode j ($j = 0, 1, 2 \dots$).

L'expression de l'énergie de Gibbs G est [43]:

$$G(\vec{x}; P, T) = E(\vec{x}) + P V(\vec{x}) + A_{vib}(\vec{x}; T) \quad (\text{V.16})$$

$E(\vec{x})$ est l'énergie total du cristal, \vec{x} vecteur de position qui contient toute les information géométrique, P étant le pression et V le volume.

A_{vib} représente l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz.

$$A_{vib}(\vec{x}; T) = \int_0^\infty \left[\frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T} \right) \right] g(\vec{x}; \omega) d\omega \quad (\text{V.17})$$

Il est bien établi que toutes les grandeurs thermodynamiques d'un cristal peuvent être obtenues à partir de la densité d'états vibrationnels, il faudra trouver l'expression de $g(\vec{x}; \omega)$. Pour cela, il faudra prendre plusieurs super cellule avec plusieurs configurations. , il est possible de traiter les vibrations sans avoir recours à des calculs de dynamique du réseau, qui sont compliqués, long et prennent beaucoup de temps.

Nous avons tenté de prédire le comportement thermodynamique en fonction de la température en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye implanté dans le code de Gibbs.

V. 6.1 Modèle quasi harmonique de Debye

Le modèle de Debye est analogue à l'obtention de la loi de Planck sur le rayonnement du corps noir. Le second traite un ensemble de photons, alors que le premier traite un ensemble de phonons. En physique statique et en physique du solide, le modèle de Debye est une explication, développée par Peter Debye en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit les phonons. Dans ce cas, c'est les vibrations de réseau qui assurent le transfère de la chaleur dans le matériau. En effet sous l'action d'un changement de température, les atomes gagnent une énergie thermique qui conduit à une vibration dont la fréquence est une fonction du module élastique et de la masse volumique du solide. La vibration de chaque atome est transmise aux atomes voisins et produit l'onde élastique quantifiable (le phonon). Aussi, un matériau gagne ou perd de la chaleur en gagnant ou perdant des phonons. Leur contribution est incluse dans le terme de l'énergie libre de Helmholtz (A_{vib}) qui intervient dans l'équation de l'énergie de Gibbs du système.

Dans le modèle de Debye, la température est constante et doit être obtenue à partir des constantes élastiques de même géométrie (le solide est considéré comme un milieu continu élastique isotrope). Toutefois, les vibrations du réseau dans ce modèle sont traitées de manière harmonique. Il offre également la possibilité d'introduire de manière simple mais efficace la contribution des phonons dans la description de l'énergie de Gibbs, Mais il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'introduire l'approximation quasi-harmonique, Cette dernière garde la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques, à travers des effets externes, telle que la pression [44, 45]. La densité d'état des phonons est amenée à varier en fonction de la configuration du cristal.

Cette méthode, mise en œuvre dans le code de calcul " GIBBS " ou son implémentation est décrite en détails dans la référence [46] utilise le modèle de Debye qui associe les ondes avec

des modes de vibration élastique du cristal. Ce choix est raisonnable pour étudier tous les modes possibles de vibration du cristal. L'énergie libre de Helmholtz est exprimée en fonction de la température θ de Debye par [47, 48]

$$A_{vib}(\theta, T) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad (\text{V.18})$$

Où n représente le nombre d'atomes par maille et $D \left(\frac{\theta}{T} \right)$ l'intégrale de Debye;

$$D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{V.19})$$

Et $x = \hbar\omega/k_B T$

La température de Debye d'un solide est reliée à la vitesse moyenne du son, puisque dans la théorie de Debye, les vibrations d'un solide sont considérées comme des ondes élastiques. Pour un solide isotrope ayant un coefficient de Poisson (σ) [44] la température de Debye peut être définie: [47]

$$\theta = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{2}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{V.20})$$

Où σ est le coefficient de poisson qui est égal à 0.25 [21].

$f(\sigma)$ est donnée par [49]

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

M est la masse moléculaire par maille B_S le module d'incompressibilité adiabatique, qui est une grandeur approchée et donnée à l'état statique par [46];

$$B_S \cong B(V) = V \left(\frac{\partial^2 E(\vec{x}_{opt}(V))}{\partial V^2} \right) = V \frac{\partial^2 E(V)}{\partial V^2} \quad (\text{V.22})$$

Où \vec{x}_{opt} est un vecteur de la maille élémentaire et $E(V)$ est l'énergie totale du cristal obtenue par différentes méthodes de simulations (classiques ou ab-initio).

En considérant l'ensemble des valeurs (E, V), obtenus par la méthode *FP-LAPW* pour les conditions statiques ($T = 0 K$), le modèle quasi harmonique permet d'obtenir la fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V, P, T)$ donnée sous la forme [50]:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V), T] \quad (\text{V.23})$$

La fonction hors équilibre de Gibbs $G^*(V, P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{V.24})$$

En résolvant cette dernière équation, nous pouvons obtenir l'équation thermique $V(P, T)$ à partir de l'équation d'états (*EOS*).

La capacité calorifique C_V et le coefficient de dilatation thermique sont donnés par les expressions ci-dessous

$$\begin{cases} C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \\ S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) \right] \\ \alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \end{cases} \quad (\text{V.25})$$

Où γ est le facteur de Grüneisen, défini comme:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{V.26})$$

V.6.2 Effet de la température et de la pression

Les propriétés thermodynamiques de nos matériaux ont été déterminées en utilisant le modèle Quasi-harmonique de Debye dans lequel la température de Debye (θ) (fréquence du phonon) ne dépend que du volume du cristal. Cette méthode est implémentée dans le code Gibbs; un ensemble de programmes élaboré par Blanco et al. [46]. Elle nécessite uniquement un ensemble de points de l'énergie totale en fonction du volume $\{E(V), V\}$ autour de la géométrie d'équilibre.

L'ensemble des valeurs $\{E(V), V\}$ sont obtenus dans notre cas à partir de la méthode des ondes planes linéairement augmentées. Par conséquent, les effets thermiques sont inclus dans l'équation d'état thermique $V(p, T)$ du solide à partir de laquelle les différentes propriétés thermodynamiques sont calculées.

L'équation d'état thermique $V(p, T)$, représentant le volume d'équilibre du système à chaque pression et température, est déterminée en minimisant l'énergie de Gibbs G^* .

Les courbes suivantes représentent la variation des différents paramètres thermiques en fonction de la pression et de la température pour les doubles pérovskites à base baryum dans une gamme de température allant de 0 à 1000K et de pression de 0 à 25GPa.

V.6.2.1 Paramètre de réseau et module d'incompressibilité à $T \neq 0$ et $P \neq 0$

D'après les figures (V.12), On remarque que la variation du paramètre de maille en fonction de la température est quasi linéaire. Le paramètre du réseau augmente quand la température augmente à une pression donnée pour les quartes doubles pérovskites et diminue en fonction de la pression. On retrouve la valeur expérimentale pour le Ba_2ScNbO_6 qui vaut 8.2340 \AA à température et pression nulle

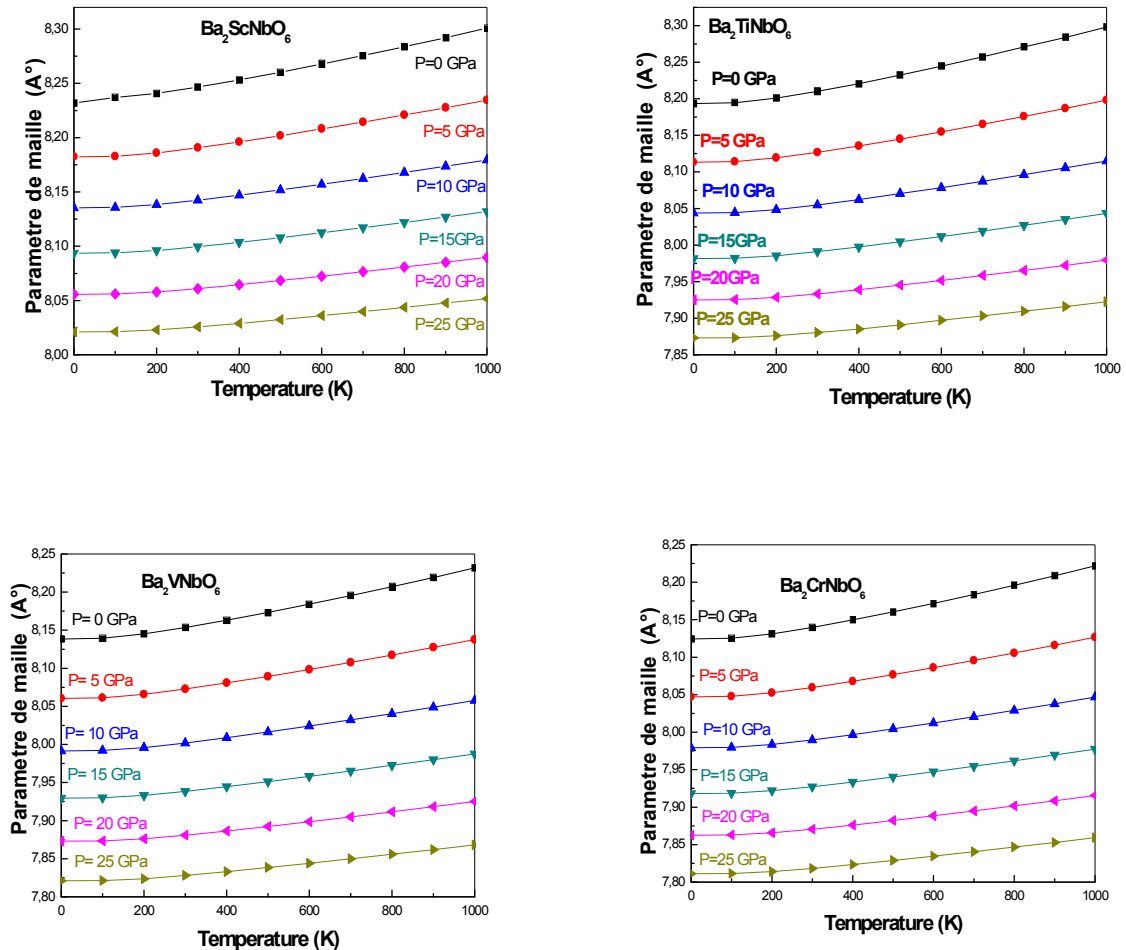


Figure V.12: Variation du paramètre de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour Ba_2XNbO_6 ($X = Sc, Ti, V, Cr$).

Le module d'incompressibilité est une propriété qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'il est comprimé. Le module d'incompressibilité diminue considérablement quand la température s'élève et est presque constant entre 0 et 100 K (figure (V.13)).

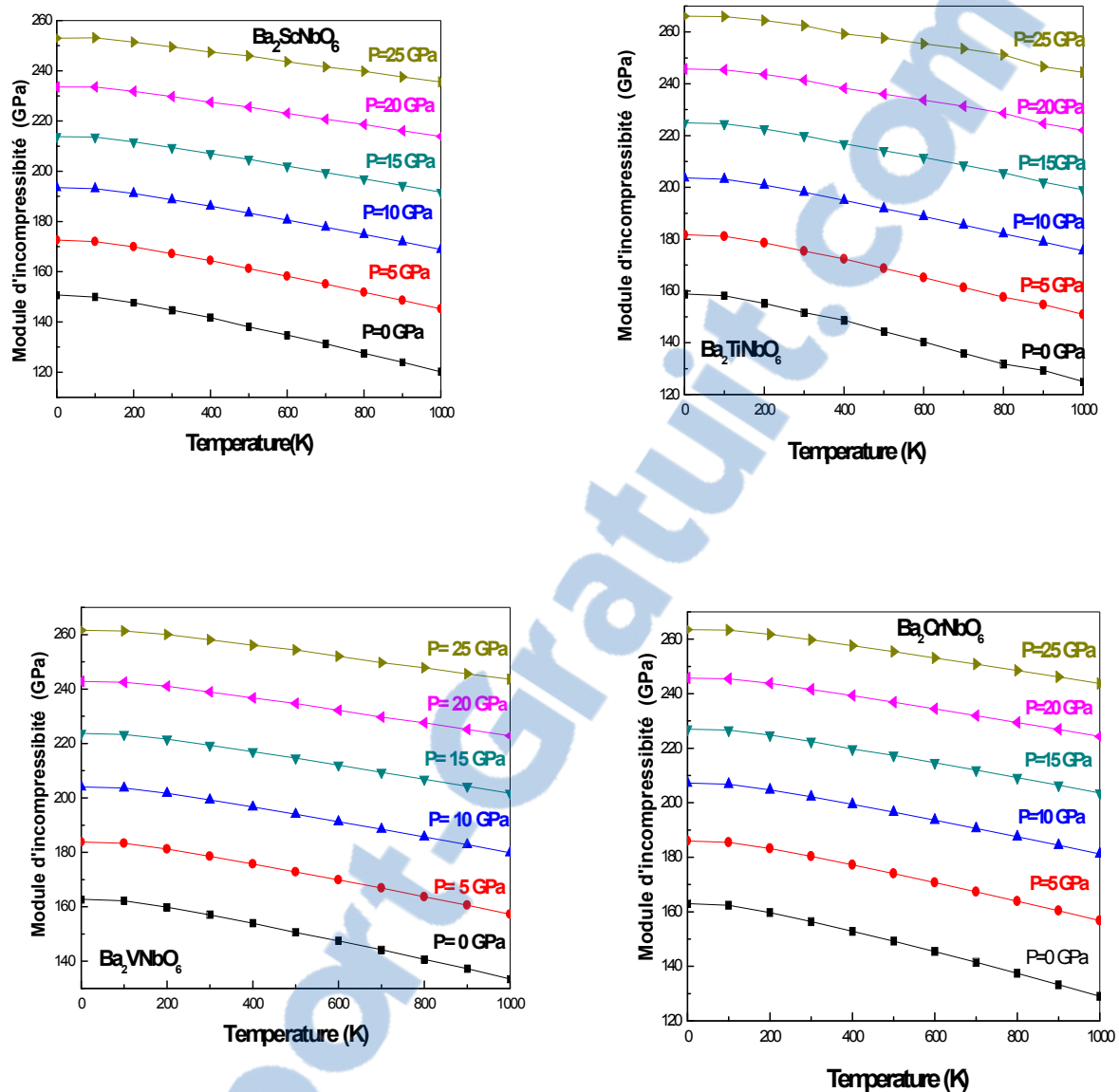


Figure V.13: Variation du module d'incompressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour Ba_2XNbO_6 ($X = Sc, Ti, V, Cr$)

V. 6.2.2 Coefficient de dilatation thermique α

La plupart des matériaux se dilatent lorsque leur température augmente. La figure (V.14) représente la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour les doubles pérovskites. On note qu'il croît fortement dans un intervalle de température compris entre 0 et 300 K. Au delà le coefficient de dilatation thermique augmente lentement avec la croissance de température et devient presque linéaire.

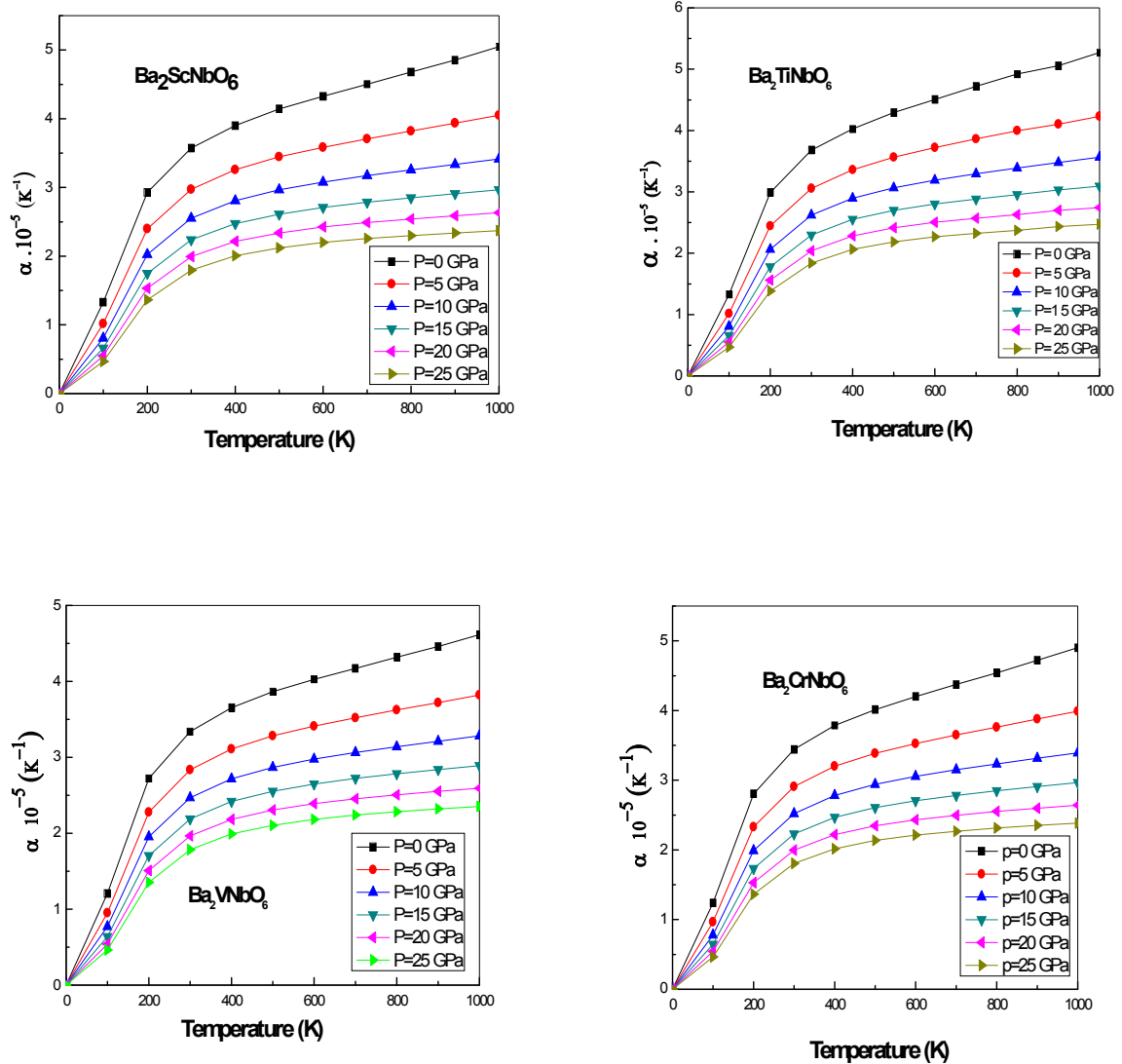


Figure V.14 : Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la de la température a différentes pressions pour Ba_2XNbO_6 ($X = \text{Sc, Ti, V, Cr}$).

V.6.2.3 La capacité calorifique à volume constante C_V et à pression constante C_P

En 1818, Dulong et Petit ont constaté que les chaleurs atomiques des solides, c'est-à-dire les capacités calorifiques à volume constant ou capacité thermique, étaient de l'ordre de $3R$ soit $25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette loi a joué un grand rôle dans la détermination des masses atomiques. Cependant, elle n'est qu'une loi limite et n'est plus vérifiée à basse température.

Einstein en 1907 a proposé un modèle qui rend compte du fait que la capacité thermique tend vers zéro quand la température tend vers le zéro absolu. Cette théorie a ensuite été reprise et améliorée par Debye.

La variation de la capacité calorifique à volume constante C_V en fonction de la température à des pressions allant de 0 jusqu'à 25 GPa avec un pas de 5 est représenté sur les figures (V.15) respectivement pour les doubles pérovskites Ba_2XNbO_6 .

La capacité calorifique C_V des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction T dans la gamme considérée. A basse température, C_V augmente rapidement; vérifiant ainsi la loi en T^3 trouvée expérimentalement pour les basses températures. En revanche, à haute température elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit ($C_V \approx 3nR = 249.4338 J.mol^{-1} K^{-1}$) [50]; ce comportement est commun à tous les solides à haute température. Les valeurs de C_V obtenues à $T = 300 K$ et $P = 0 GPa$ sont 215.1313, 214.1552, 213.6903 et 213.5695 $J.mol^{-1}K^{-1}$ pour Ba_2ScNbO_6 , Ba_2TiNbO_6 , Ba_2VNbO_6 et Ba_2CrNbO_6 , respectivement.

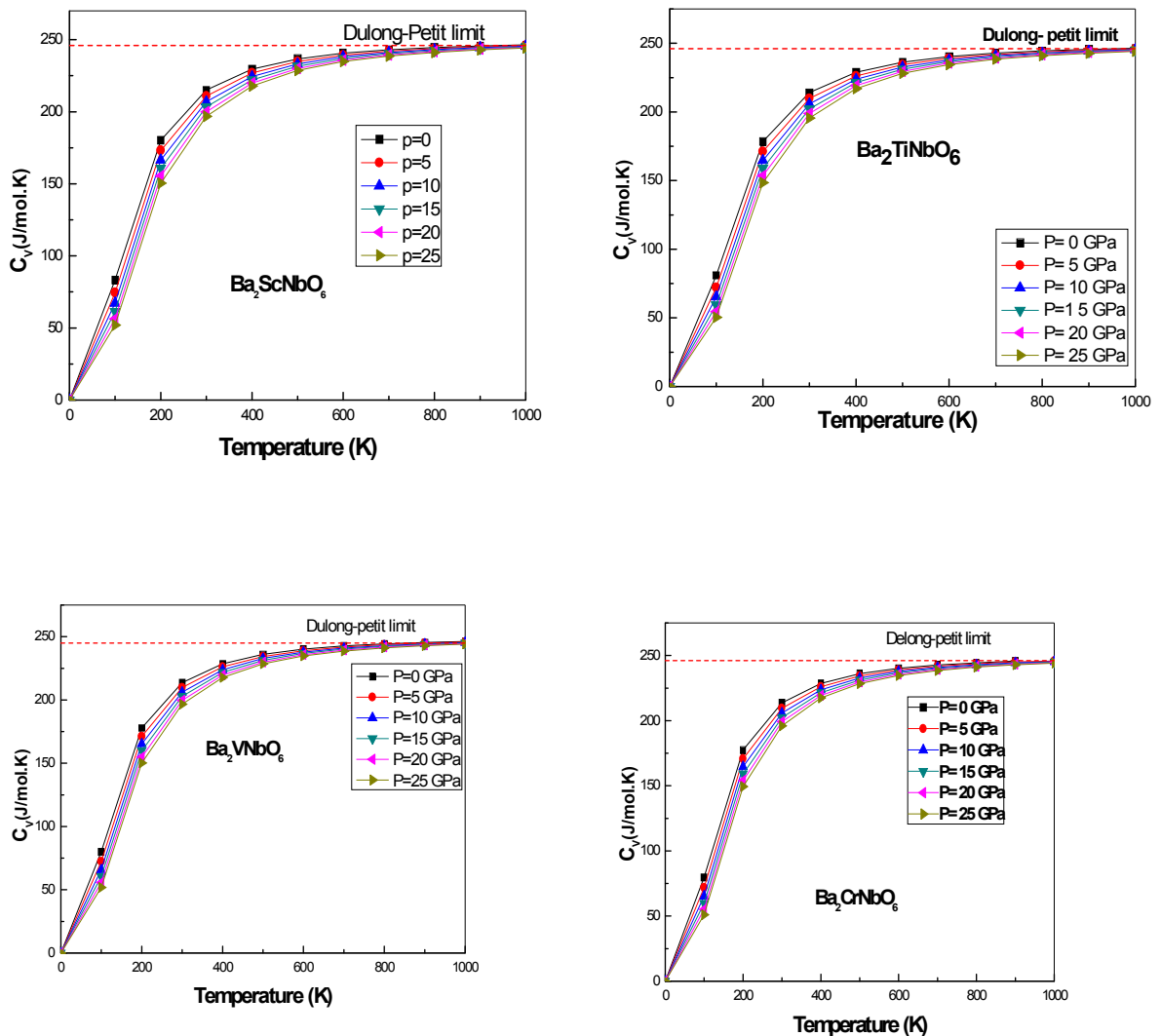


Figure V.15 : Variation de la capacité calorifique à volume constante en fonction de la de la température a différentes pressions pour Ba_2XNbO_6 ($X = Sc, Ti, V, Cr$).

Cette variation de C_p pour les composés étudiés présente des caractéristiques similaires. En augmentant la température, le comportement de variation des valeurs de C_p à plus basse température est similaire à celle de C_v . Cependant, dans le domaine des hautes températures il augmente avec l'augmentation de la température. À une température donnée, la valeur de C_p décroît en augmentant la pression (voir figure V.16).

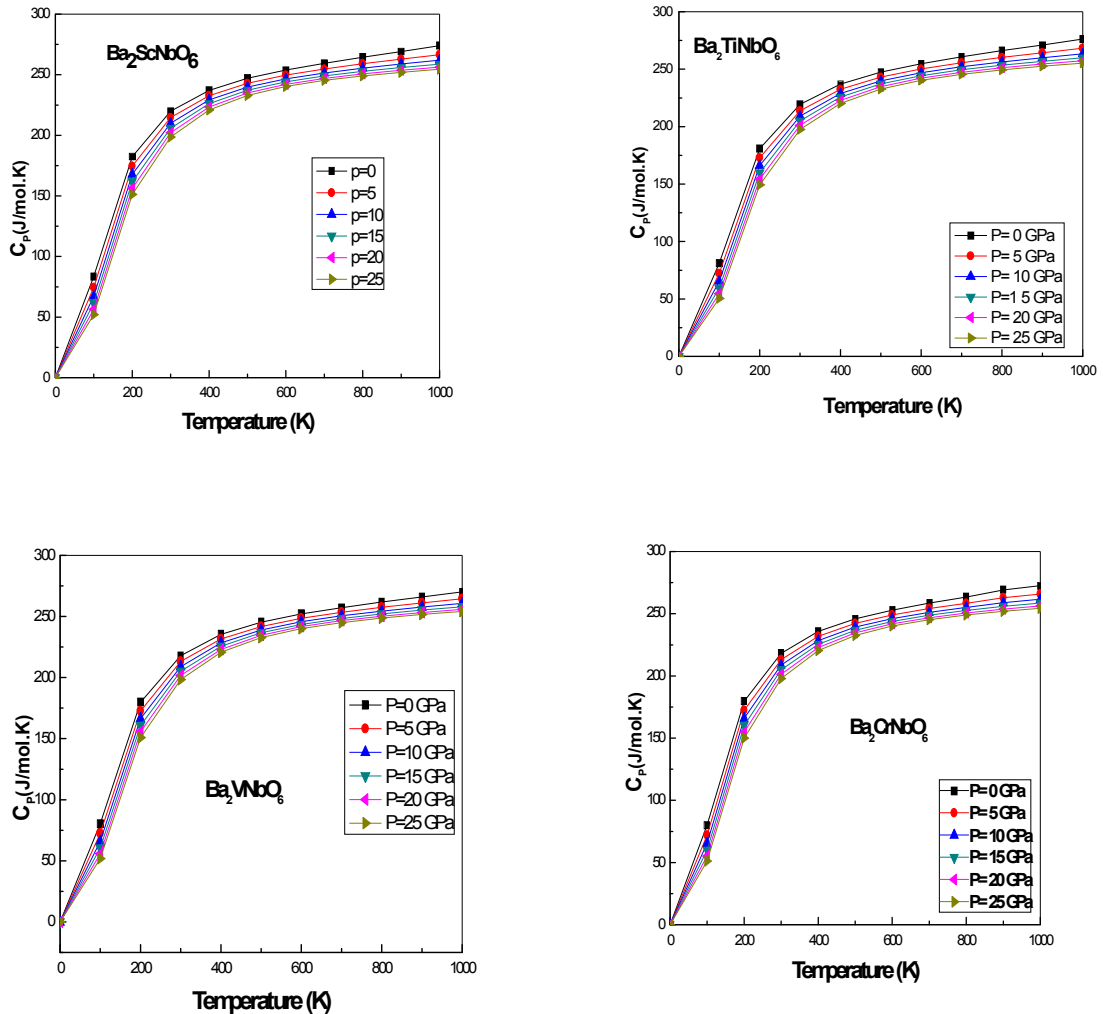


Figure V.16 : Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la de la température a différentes pressions pour Ba_2XNbO_6 ($X= Sc, Ti, V, Cr$)

V.6.2.4 La température de Debye θ_D

La température de Debye θ_D est une propriété thermique qui est étroitement liée a beaucoup de propriétés physiques telles que des constantes élastiques, chaleur spécifique et la température de fusion. on a noté dans la figure (V.17) que la température de Debye est presque constante de 0 à 300K et diminue de façon linéaire avec l'augmentation de

température. A température constante, la température de Debye augmente linéairement avec la pression appliquée.

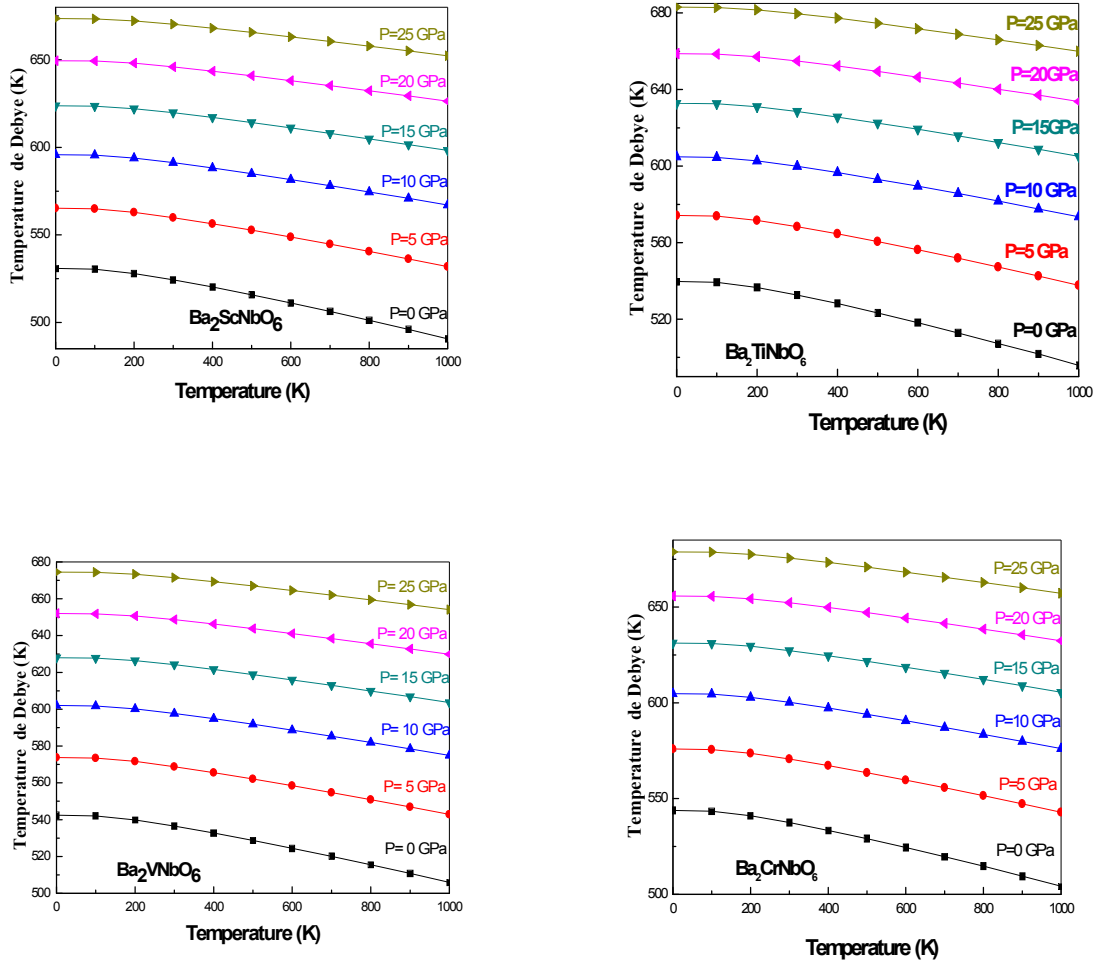


Figure V.17: Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température à différentes pressions pour Ba_2XNbO_6 ($X= Sc, Ti, V, Cr$)

Les valeurs calculées, pour θ_D à 0K et 0GPa, sont respectivement égales à 530.91, 539.76, 542.47 et 543.84 K pour Ba_2ScNbO_6 , Ba_2TiNbO_6 , Ba_2VNbO_6 et Ba_2CrNbO_6 . Ces valeurs sont en accord parfait avec celles obtenues à partir des constantes élastiques (Tableau V.2).

La figure (V.18) représente la variation de la température de Debye pour les deux approximations celle calculer à partir des constantes d 'élasticité et la deuxième à partir du modèle quasi harmonique de Debye.

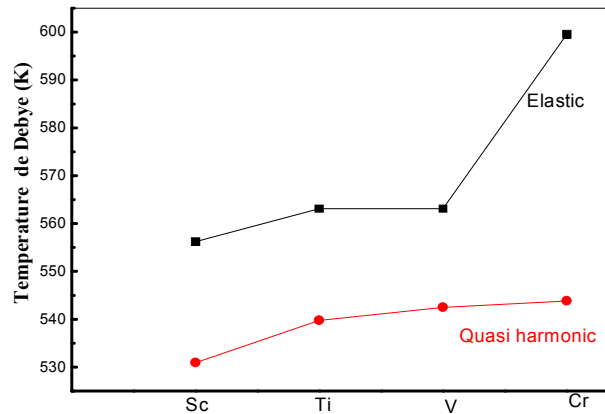


Figure V.18: Variation de la température de Debye en fonction de X ($X = Sc, Ti, V$ et Cr) pour les deux approximations (constante d'élasticité et modèle quasi harmonique de Debye).

On peut conclure que la température de Debye croît en fonction du nombre atomique de l'élément X (Sc, Ti, V et Cr).

V.6.2.5 paramètre de Grüneisen

Le paramètre de Grüneisen, est nommé par le physicien allemand Eduard Grüneisen et noté en général γ [51]. Ce paramètre intervient souvent en géophysique dans la description des propriétés thermodynamiques des solides à hautes pressions et températures. Il décrit la relation entre une variation de fréquence d'un mode de vibration d'un réseau cristallin (phonon) et une variation de volume. Dans le modèle de Debye (et d'Einstein), toutes les fréquences sont proportionnelles à la fréquence de Debye (d'Einstein) et le paramètre de Grüneisen devient identique pour tous les modes. Sous l'effet de la température, le changement de dimensions d'un matériau par unité de longueur est donné par le coefficient de dilatation thermique linéaire. Le modèle de Debye, traitant les vibrations du réseau de manière harmonique, est inadéquat pour calculer ce coefficient. Néanmoins, la dilatation thermique dépend des effets anharmoniques.

L'introduction de l'approximation quasi-harmonique qui inclut à certain degré des contributions anharmoniques, donne accès au coefficient $\alpha(T)$. Dans cette approche, la grandeur n'est pas purement anharmonique puisqu'elle comprend un terme harmonique (B_T) et un autre anharmonique (paramètre de Grüneisen γ).

Ce paramètre a des valeurs typiquement comprises entre 1 et 2 à température ambiante, ce qui signifie que les variations relatives du volume et des fréquences des phonons sont comparables (figure V.19).

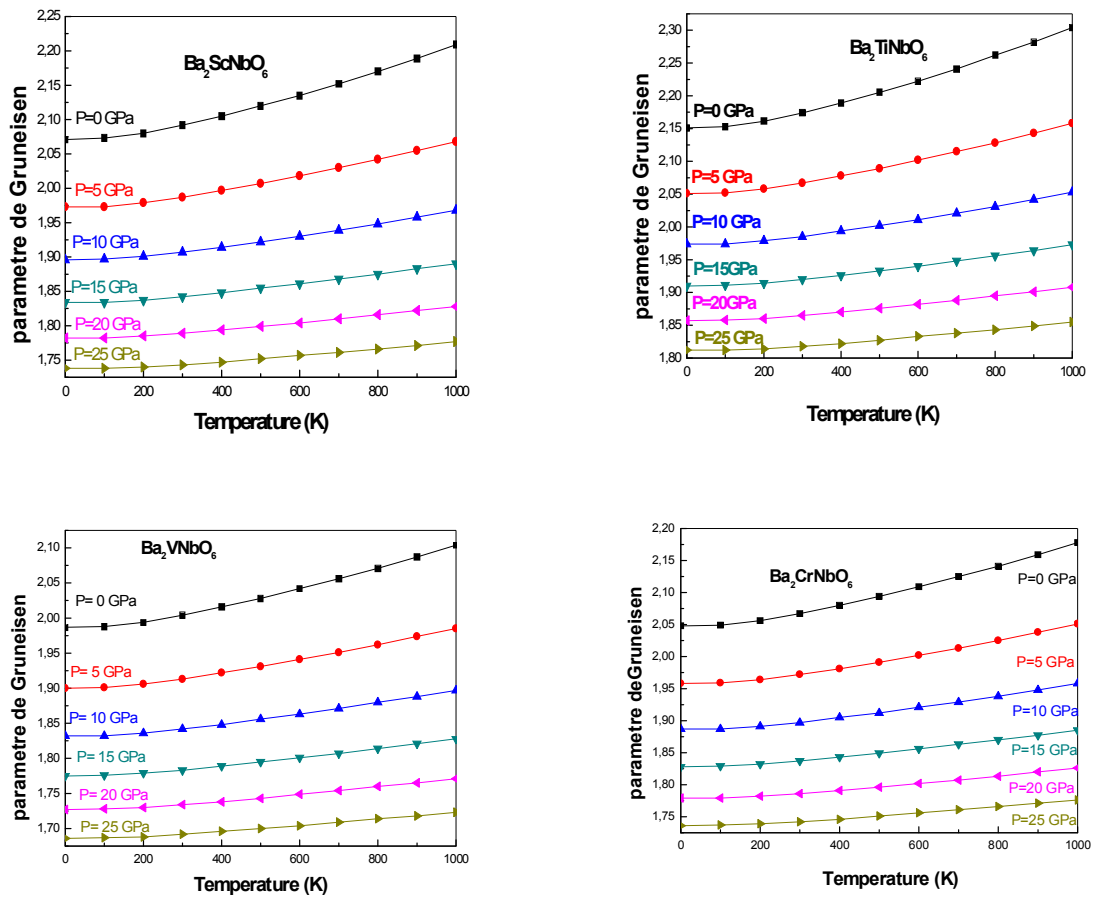


Figure V.19: Variation du paramètre de Gruneisen en fonction de la température à différentes pressions pour Ba_2XNbO_6 ($X = Sc, Ti, V, Cr$)

Les valeurs et l'allure des différentes grandeurs trouvées à partir des propriétés thermiques sont purement prédictives puisque nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale.

Références bibliographiques

- [1] Michael W. Lufaso, Patrick M. Woodward, Joshua Goldberger, *Solid State Chem.* 177 (2004).
- [2] D. D. Sarma, E.V. Sampathkumaran, Sugata Ray, R. Nagarajan, Subham Majumdar, Ashwani Kumar, G. Nalini, T.N. Guru Row, *Solid State Commun.* 114 (9) 465 (2000).
- [3] K. I. Kobayashi, T. Okuda, Y. Tomioka, T. Kimura, Y. Tokura, *J. Magn. Magn. Mater.* 218 (2000) 17.
- [4] Anthony. Arulraj, *J. Solid State Chem.* 155, 233 (2000).
- [5] W. Zhong, W. Liu, C.T. Au, L.Y. Lü, Y.W. Du, *J. Magn. Magn. Mater.* 303,212 (2006).
- [6] Yan-Hui Huang, Gan Liang, Mark Croft, Matti Lehtimäki, Maarit Karppinen, John B Goodenough, *Chem. Mater.* 21, 2319 (2009).
- [7] Qin Zhang, Tao Wei, Yun-Hui Huang, *J. Power Sources* 198, 59 (2012).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, et al., *WIEN2k*, (Schwarz K., Techn. Universität Wien, Austria (2001).
- [9] O. K. Andersen. *Phys. Rev. B*12, 3060 (1975).
- [10] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, *Phys. Rev. B*32, 7792 (1985).
- [11] M. C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, Arials, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (4), 1045 (1992).
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [13] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Let.*77, 3865 (1996).
- [14] F.D. Murnaghan, *Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30, 5390 (1994).
- [15] P.W. Barnes, Thesis (PhD), Ohio State University (2003).
- [16] M. Musa Saad H.-E., *Comput. Mater. Sci.*, vol. 82, p. 325-330 (2014).
- [17] Tomoko Aharen, *Phys. Rev. B* 80, 134423 (2009).
- [18] P.W. Barnes, M.W. Lufaso, P.M. Woodward, *Acta Crystallogr. Sec. B: Struct. Sci.*62, 384 (2006).
- [19] M. Musa Saad H.-E., *Solid State Commun.*, vol. 152, n° 14, p. 1230-1233 (2012).
- [20] G. Radtke, C. Maunders, S. Lazar, F.M.F. de Groot, J. Etheridge, G.A. Botton, *J. Solid State Chem.* 178, 3436 (2005).
- [21] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47, 2493, (1993).
- [22] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos and B.M. Klien, *Phys. Rev. B* 41, 10311, (1990).
- [23] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 7ed, by Wiley and sons, Inc. (1996).
- [24] M. Born, *Proc, Cambridge. Philos. Soc.*, 36, 160, (1940)

-
- [25] M. Born et K. Huang, , édité par Clarendon , Oxford (1956).
- [26] Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, and D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* 71, 4182, (1993).
- [27] N. A. Goryunova, A. S. Borschevskii and D. N. Tretiakov, in *Semiconductors and semimetals*, Vol. 4 (1968).
- [28] R. Hill. *Proc. Phys. Soc. London A*; 65: 349 (1952).
- [29] J. R. Morris, Y. Ye, Y.B. Lee, B.N. Harmon, K.A. Gschneidner, A.M. Russell, *Acta Mater.* 52 ,4849 (2004).
- [30] W. A. Brantley, *J. Appl. Phys.* 44, 534 (1973).
- [31] E. Schreiber and O. L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, 82-125, (1973).
- [31] P. Wachter, M. Filzmoser, and J. Rebizant, *Physica B* 293, 199, (2001).
- [33] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids.* 24 (7), 909 (1963).
- [34] E. Schreiber, O. L. Anderson and S. N. Schreiber, *Elastic Constants and their Measurements* (1974).
- [35] S. F. Pugh. *Philos Mag* 45; 823 843,(1954).
- [36] I. R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Scr. Mater.* 59, 1099, (2008).
- [37] D. G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* 8, 345 (1992).
- [38] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen. *Phys. Rev. B*, 44,943 (1991).
- [39] A. I. Liechtenstein and J. Zaanen V. I. Anisimov. *Phys. Rev. B*, 52:R5467 (1995).
- [40] M. Ger et J.-P. Issi, *Traité des Matériaux volume 8, Physique des Matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [41] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [42] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett*, 102, 226401 (2009).
- [43] M. A. Blanco, PhD Thesis, Universidad de Oviedo, (1997).
- [55] R. Terki, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort (2005).
- [45] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput.Phys. commun.*158, 57-72(2004).
- [46] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* 368 (1996).
- [47] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66, 144112 (2002).
- [48] E. Francisco, J. M Recio, M. A. Blanco, M. A. Pendás., *The Journal of Physical Chemistry A*, 102: 1595 1601 (1998).
- [49] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss and I. P. Ipatova, *Academic Press* (1971).
- [50] A.T. Petit, P. L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10, 395, (1819).
- [51] E. Grüneisen, ,*Annalen der Physik* 344: 257–306, (1912).

Application aux pérovskites en couche
(Les oxydes de type Ruddlesden–Popper
 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10-\delta}$)

Introduction

Le cobaltite de lanthane (LaCoO_3) est l'un des pérovskites prometteurs. Ce matériau catalytique présente d'excellentes propriétés physiques et chimiques qui le rendent intéressant pour de nombreuses applications [1]. Il peut être largement utilisé pour la combustion, l'échappement automobile, la purification des gaz résiduels, les piles à combustible à l'état solide, les capteurs de gaz et les catalyseurs [2, 3]. De plus, en raison des excellentes propriétés thermoélectriques, cette pérovskite est souvent utilisée comme source de combustible supplémentaire dans la production d'énergie thermoélectrique [4]. La cobaltite de lanthane peut être synthétisée dans une variété de stœchiométries différentes, telles que $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ [5], $\text{La}_3\text{Co}_3\text{O}_8$ [6], $\text{La}_2\text{CoO}_{4.22}$ [7], $\text{La}_2\text{CoO}_{4.32}$ [8], La_2CoO_4 [9], $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10-\delta}$ [10] et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ [11]. En revanche, peu d'attention a été accordée à $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$. Le but de ce travail est d'étudier la structure électronique, les constantes élastiques et les propriétés magnétiques ainsi que thermoélectriques de l'oxyde de lanthane cobaltite $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ pour d'éventuelles applications technologiques.

VI. 1 Méthode et détails de calculs

Nous avons effectué les calculs avec les mêmes paramètres utilisés pour les doubles pérovskites ($RMTK_{max}$, l_{max}), à l'exception du nombre de points k . Nous avons pris une grille de $(13*2*13)$ qui correspond à 49 points-k spéciaux pour les intégrations de la zone de Brillouin

On a utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew- Burke-Ernzerhof [12] pour l'estimation du terme d'échange et de corrélation.

Les valeurs de rayons muffin-tin 2.21, 1.85 et 1.64 a.u ont été utilisées pour La , Co et O respectivement.

Les électrons La ($5d^1 6s^2$), Co ($3d^7 4s^2$) et O ($2s^2 2p^4$) sont traités comme des électrons de valence.

La convergence énergétique totale a été assurée en utilisant différentes valeurs de l'énergie de coupure ainsi que le nombre de k-points. Ce procédé est répété jusqu'à ce que l'erreur sur l'énergie totale calculée soit inférieure à 0,0001 Ryd .

VI.2 Propriétés structurales

Comme nous l'avons signalé précédemment, les oxydes à structure lamellaire désaccordée de type Ruddlesden–Popper (Les pérovskites en couches) comme le matériau $La_4Co_3O_{10-\delta}$, adoptent la structure pérovskites orthorhombique (groupe d'espace $pnma$, N° 62) avec des angles α , β, γ égale à 90 tel qu'il est représenté sur la figure IV.1. Les positions des différents atomes sont regroupées dans le tableau VI.1

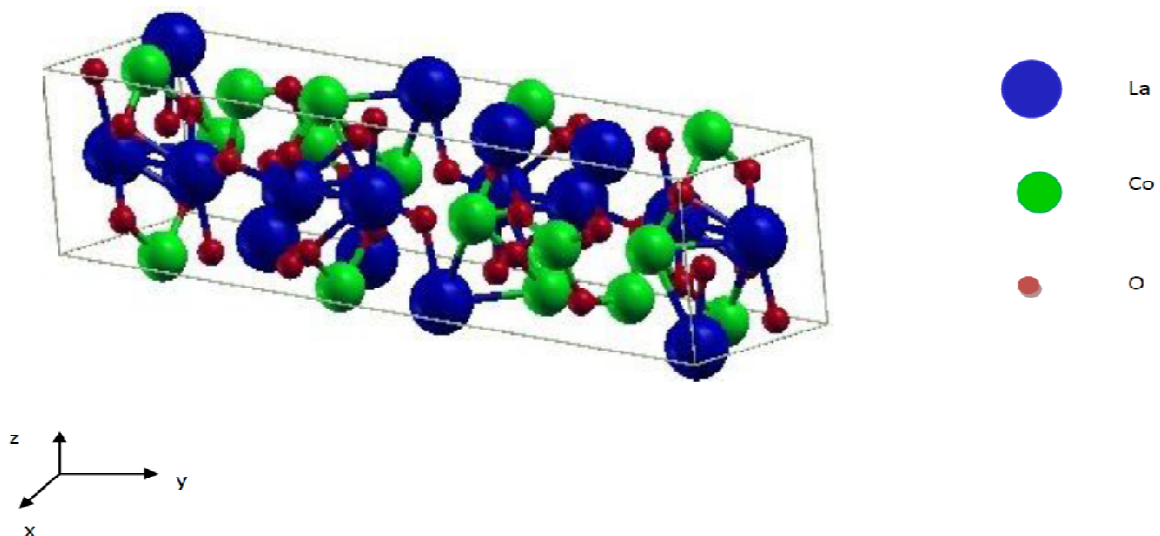


Figure VI. 1: Structure cristalline de $La_4Co_3O_9$.

Une optimisation générale du composé $La_4Co_3O_9$ a été menée comme pour les doubles pérovskites (chapitre V). La structure orthorhombique possède quatre degrés de liberté. Nous avons optimisé le volume par la minimisation de l'énergie totale tout en gardant les rapports entre ses constantes de maille a , b et c fixes. Après, on est passé à la minimisation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a tout en gardant le volume fixe et b/a , ensuite on procède de la même méthode pour le b/a toujours en gardant le volume constant et c/a . on est passé à la relaxation structurale afin de déterminer les coordonnées atomiques internes de chaque atome puisque les forces obtenues sont supérieures à 5 mRy/au . Pour finir, nous avons fait une dernière optimisation du volume.

Les positions atomiques de l'oxyde de lanthane cobaltite $La_4Co_3O_9$ ainsi que les positions atomiques internes de chaque atome sont regroupées dans le tableau (VI.1). les résultats retrouvés après la relaxation sont en accord avec ceux reportées par Hansteen et al [11].

Atome	wyckoff site*	X	Y	Z
La1	8d	0.246 ^a , 0.250 ^b	0.0493 ^a , 0.0492 ^b	0.9878 ^a , 0.9863 ^b
La2	8d	0.249 ^a , 0.248 ^b	0.1733 ^a , 0.1724 ^b	0.0095 ^a , 0.0157 ^b
Co1	4c	0.201 ^a , 0.212 ^b	0.25 ^a , 0.25 ^b	0.556 ^a , 0.551 ^b
Co2	8d	0.248 ^a , 0.251 ^b	0.111 ^a , 0.1100 ^b	0.499 ^a , 0.500 ^b
O1	4c	0.335 ^a , 0.353 ^b	0.25 ^a , 0.25 ^b	0.881 ^a , 0.889 ^b
O2	8d	0.253 ^a , 0.260 ^b	0.0316 ^a , 0.0300 ^b	0.554 ^a , 0.555 ^b
O3	8d	0.993 ^a , 0.995 ^b	0.1032 ^a , 0.1045 ^b	0.254 ^a , 0.245 ^b
O4	8d	0.998 ^a , 0.997 ^b	0.118 ^a , 0.1194 ^b	0.751 ^a , 0.758 ^b
O5	8d	0.265 ^a , 0.248 ^b	0.188 ^a , 0.1877 ^b	0.432 ^a , 0.431 ^b

^a: Ce travail ; ^b Ref. [11]: Expt à 298 K.

*: 4c (x, 1/4, z), 8d (x,y, z).

Tableau VI.1: les valeurs des paramètres interne de $La_4Co_3O_9$ ainsi que des valeurs expérimentales.

Le module d'incompressibilité B et sa dérivée B' ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan[13] (décrite dans le chapitre IV). Les différents résultats sont regroupés dans le tableau (VI. 2).

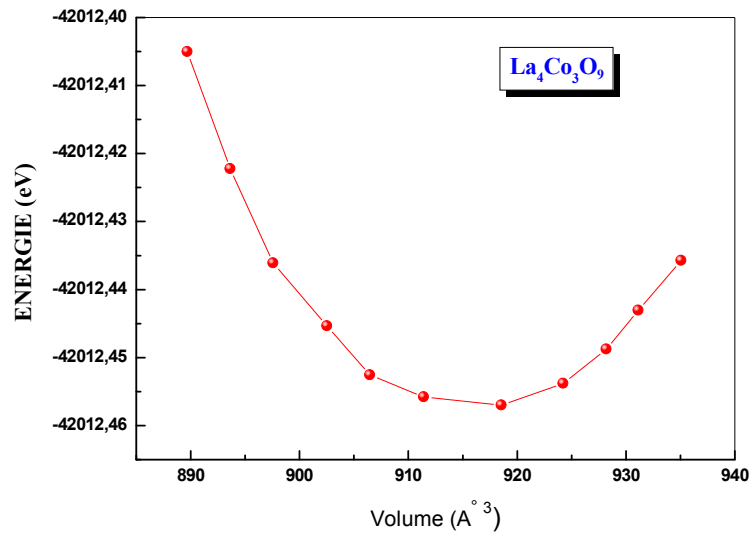


Figure VI.2: Les énergies totales calculées en fonction du volume pour $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B (GPa)	B'
5.487 ^a	29.246 ^a	5.724 ^a	918.546 ^a	121.051 ^a	4.891 ^a
5.457 ^b	28.553 ^b	5.654 ^b	881.032 ^b		
5.436 ^c	28.460 ^c	5.647 ^c	873.527 ^c		

^a Ce travail, ^b Exp à $T=298\text{K}$. Ref. [11], ^c Exp à $T=10\text{K}$. Ref. [11].

Tableau VI.2: Les résultats obtenues pour les paramètres de maille à l'équilibre, le volume, le module d'incompressibilité ainsi que sa dérivée en plus des résultats expérimentaux.

L'analyse de la courbes $E(V)$ de la figure (VI. 2) montre que les constantes de réseau a , b et c augmentent respectivement de 0,54%, 2,43% et 1,23%, alors que le volume V augmente de 4,26% par rapport aux données expérimentales [11]. Ce qui n'est pas surprenant puisque la GGA surestime les paramètres de maille. Malheureusement, dans le cas du module d'incompressibilité, il n'y a pas de valeur expérimentale ou théorique pour le comparé.

VI. 3 Propriétés élastiques

Si on considère R comme étant la matrice des vecteurs de Bravais d'un crystal de structure orthorhombique, la distorsion de la maille (R') est exprimée par la multiplication de R par une matrice de distorsion symétriques D ($\delta_{xy} = \delta_{yx}$), soit ($R' = R.D$) avec [14]:

$$R = \begin{pmatrix} 0 & 1 & c/b \\ a/b & 0 & c/b \\ a/b & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Les constantes élastiques sont décrites par un développement de Taylor de l'énergie totale $E(V, \delta)$ du system pour de petites contraintes δ de la maille dont l'expression est:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\sum_i \tau_i \xi_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij} \delta_i \xi_i \delta_j \xi_j \right) + O(\delta^3) \quad (\text{VI.1})$$

Les termes linéaires disparaîtront si la contrainte ne cause aucun changement dans le volume du crystal. Pour une contrainte non symétrique, le facteur ξ_i est introduit, qui prend la valeur 1 si l'indice de Voigt est 1, 2 ou 3 et 2 si l'indice de Voigt est 4, 5 ou 6. Autrement, les τ_i sont liés à la contrainte sur le crystal, les c_{ij} sont les constantes élastiques et V_0 le volume du système non contraint.

Pour une structure orthorhombique, le nombre de constantes élastiques se réduit par symétrie à neuf constantes indépendantes $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}$ et C_{23} . [14, 15]. Ces dernières nécessiteront neuf contraintes différentes pour être déterminées.

les trois premières constantes C_{11}, C_{22} et C_{33} sont calculée à partir des tenseurs de déformation suivant les axes x, y, z respectivement. La première distorsion utilisée est D_1 :

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{VI.2})$$

L'application de cette déformation transforme l'énergie totale de sa valeur au repos en

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\tau_1 \delta + \frac{c_{11}}{2} \delta^2 \right) \quad (\text{VI.3})$$

La même chose pour les deux autres déformations:

$$D_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{VI.4})$$

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix}$$

Les énergies totales après déformations sont:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\tau_2 \delta + \frac{c_{22}}{2} \delta^2 \right) \quad (\text{VI.5})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\tau_3 \delta + \frac{c_{33}}{2} \delta^2 \right) \quad (\text{VI.6})$$

Où $E(V_0, 0)$ est l'énergie à l'état sans déformation et V_0 est le volume de la cellule élémentaire à l'état d'équilibre.

Les constantes d'élasticité C_{44} , C_{55} et C_{66} sont obtenues à l'aide des tenseurs de déformation monoclinique à volume conservé:

$$D_4 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} \\ 0 & \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} \end{pmatrix} \quad (\text{VI.7})$$

$$D_5 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 & \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} \\ 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 \\ \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} \end{pmatrix} \quad (\text{VI.8})$$

$$D_6 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 \\ \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} \end{pmatrix} \quad (\text{VI.9})$$

Les énergies totales correspondante sont:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2\tau_4\delta + 2C_{44}\delta^2) \quad (\text{VI.10})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2\tau_5\delta + 2C_{55}\delta^2) \quad (\text{VI.11})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2\tau_6\delta + 2C_{66}\delta^2) \quad (\text{VI.12})$$

Les trois derniers sont reproduits à l'aide des tenseurs de déformation orthorhombique à volume conservé:

$$D_7 = \begin{pmatrix} \frac{1+\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1-\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} \end{pmatrix} \quad (\text{VI.13})$$

$$D_8 = \begin{pmatrix} \frac{1+\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} \end{pmatrix} \quad (\text{VI.14})$$

$$D_9 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1+\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} \end{pmatrix} \quad (\text{VI.15})$$

L'application de cette déformation change l'énergie totale de sa valeur au repos en:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left[(\tau_1 - \tau_2)\delta + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})\delta^2 \right] \quad (\text{VI.16})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left[(\tau_1 - \tau_3)\delta + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})\delta^2 \right] \quad (\text{VI.17})$$

Et

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left[(\tau_2 - \tau_3)\delta + \frac{1}{2}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23})\delta^2 \right] \quad (\text{VI.18})$$

Grâce à ces trois dernières relations, on obtient les valeurs de C_{12} , C_{13} et C_{23} en considérant que les valeurs de C_{11} , C_{22} et C_{33} sont connus. Les valeurs des constantes élastiques de $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ à pression nulle sont regroupées dans le tableau (VI.3).

C_{ij} (GPa)	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
	175.26	90.343	82.455	211.712	94.230	150.799	37.525	52.607	32.151

Tableau VI.3: Les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$

VI.3.1 Critère de stabilité

Les valeurs des constantes d'élasticités C_{ij} ainsi trouvées fournissent des informations précieuses sur la stabilité et les liaisons entre plans atomiques adjacentes. Les critères de stabilité dans le cas d'un système orthorhombique sont [16-20]:

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, \quad C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0, \quad C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0,$$

$$C_{11} > 0, \quad C_{22} > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{55} > 0, \quad C_{66} > 0,$$

$$C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0,$$

$$\frac{1}{3} (C_{12} + C_{13} + C_{23}) < B < \frac{1}{3} (C_{11} + C_{22} + C_{33}).$$

On remarque que les constantes de compression C_{11} et C_{22} sont plus importantes que ceux de cisaillement C_{44} et C_{66} . Le C_{22} est plus important que le C_{11} , ce qui implique une résistance à la compressibilité le long de l'axe b plus importante que celle le long de l'axe a. Il est à noter que la communauté scientifique ne dispose d'aucunes valeurs expérimentales ou théoriques des modules d'élasticité pour ce composé.

VI.3.2 Propriétés mécaniques

Les différentes propriétés mécaniques tel que le module de compression (bulk modulus) B , le module de cisaillement (shear modulus) G , le module de Young E et le coefficient de poisson ν , ont été déterminés à partir du tenseur des constantes élastiques C_{ij} , en utilisant les trois approximations de Voigt–Reuss–Hill (VRH) [21- 24] grâce aux relations standard suivantes:

$$G = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \quad (\text{VI.19})$$

$$B = \frac{1}{2}(B_R + B_V) \quad (\text{VI.20})$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) + \frac{1}{15}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (\text{VI.21})$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{4}{15}(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{4}{15}(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + \frac{3}{15}(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad (\text{VI.22})$$

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{23} + C_{13}) \quad (\text{VI.23})$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (\text{VI.24})$$

Avec

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{C_{22}C_{33} - C_{23}^2}{D} & S_{22} &= \frac{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}{D} & S_{33} &= \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{D} \\ S_{12} &= \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}C_{23}}{D} & S_{13} &= \frac{C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}}{D} & S_{23} &= \frac{C_{11}C_{23} - C_{13}C_{12}}{D} \\ S_{44} &= \frac{1}{C_{44}} & S_{55} &= \frac{1}{C_{55}} & S_{66} &= \frac{1}{C_{66}} \end{aligned}$$

$$\text{ou} \quad D = C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{23}^2C_{11} - C_{12}^2C_{33} - C_{13}^2C_{22}$$

Avec S_{ij} est le tenseur des constantes de déformabilités.

Les différentes valeurs des propriétés mécaniques sont regroupées au tableau IV.4

B_V	G_V	B_R	G_R	B	G	B/G	E	ν
119.092	26.202	116.048	40.759	117.570	33.481	3.51	91.735	0.369

Tableau VI.4: le module de cisaillement G_R, G_V (en GPa), le module d' incompressibilité B_R, B_V (GPa), le coefficient de poisson ν , le module de Young E (en GPa) et le rapport B/G .

Le rapport entre le module de rigidité et le module de cisaillement (B/G), décrit une mesure d'une fracture/ténacité dans les métaux [25]. Il possède une valeur critique de 1.75 [26, 27]. Le rapport pour notre matériau est de 3.51 ce qui indique la dureté de ce matériau. Le coefficient de poisson est de 0.369, indiquant ainsi la dominance du caractère ionique dans les liaisons intra-atomiques. Le coefficient de poisson ν vaut 0.36, c'est-à-dire une contribution ionique considérable dans la liaison intra-atomique.

VI.3.2 Coefficient d'anisotropie A

Les coefficients d'anisotropie représentent la réponse élastique d'un matériau dans une structure cristalline vis-à-vis de la direction sollicitée. Ils peuvent être calculés en fonction de constantes élastiques par [28, 29],

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11}+C_{33}-2C_{13}} \quad \text{dans la direction (100)} \quad (\text{VI.25})$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22}+C_{33}-2C_{23}} \quad \text{dans la direction (010)} \quad (\text{VI.26})$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11}+C_{22}-2C_{12}} \quad \text{dans la direction (001)} \quad (\text{VI.27})$$

$$\text{Avec} \quad A_{comp} = \frac{G_R - G_V}{G_R + G_V} \cdot 100 \quad A_{shear} = \frac{B_R - B_V}{B_R + B_V} \cdot 100$$

Les valeurs calculées pour les coefficients d'anisotropie dans différentes directions ainsi que A_{comp} et A_{shear} sont regroupées dans le tableau VI.5.

A_1	A_2	A_3	A_{comp} (%)	A_{shear} (%)
0.931	1.209	0.623 4	21.739	1.29

Tableau VI.5: The shear anisotropic factors A_1 , A_2 , A_3 , A_{comp} and A_{shear}

VI. 4 Propriétés électroniques

Nous avons travaillé avec l'approximation du gradient généralisé plus le paramètre d'Hubbard $U(GGA+U)$ puisque nous avons des états corrélés (les états d de Co et f de La). Différentes valeurs ont été prises ($U_{Co}=2$ eV, $U_{Co}=4$ eV, $U_{Co}=3$ eV et $U_{La}=2$ eV, $U_{Co}=2$ eV et $U_{La}=4$ eV, $U_{Co}=6$ eV et $U_{La}=2$ eV). La valeur du paramètre d'Hubbard $U= 3,0$ eV est utilisée pour les états $3d$ du $Co(3d)$, qui est guidé par de nombreuses études $DFT + U$ sur des pérovskites similaires [30].

La densité d'état électronique de $La_4Co_3O_9$ présente une densité non nulle au voisinage du niveau de Fermi pour les spins up et dn , pour toutes les différentes valeurs prises pour le cobalt et le lanthane se qui conduit à dire que le composé garde son caractère métallique pour les différentes valeurs de U .

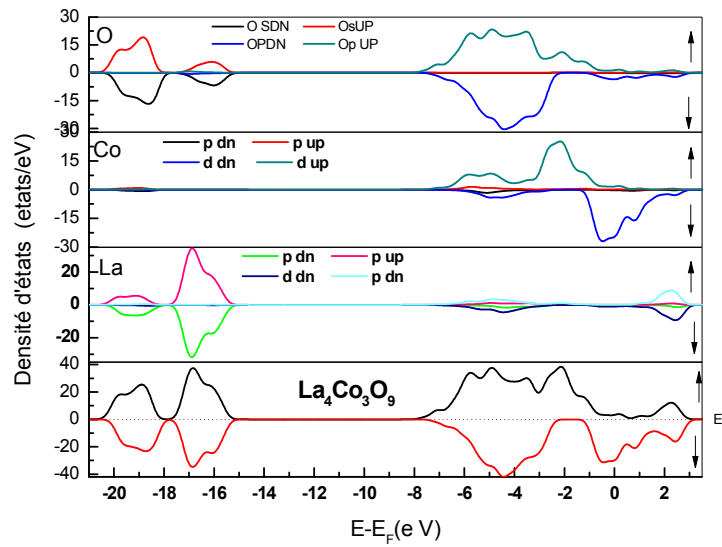


Figure VI.3: Les densités d'états totales et partielles $La_4Co_3O_9$

Nous remarquons qu'à partir de la figure (VI.3), les bandes de valence les plus basses se produisent entre environ -20 et -15 eV sont dominées par les états $O(2s)$ et $La(5p)$. Les bandes de valence les plus élevées sont essentiellement dominées par les états $O(2p)$ et $Co(3d)$. De plus, la densité partielle d'états (PDOS) des électrons $Co(3d)$ et $O(2p)$ est évidemment asymétrique près de l'énergie de Fermi. Ainsi, les propriétés magnétiques proviennent principalement de l'hybridation entre les états $Co(3d)$ et $O(2p)$.

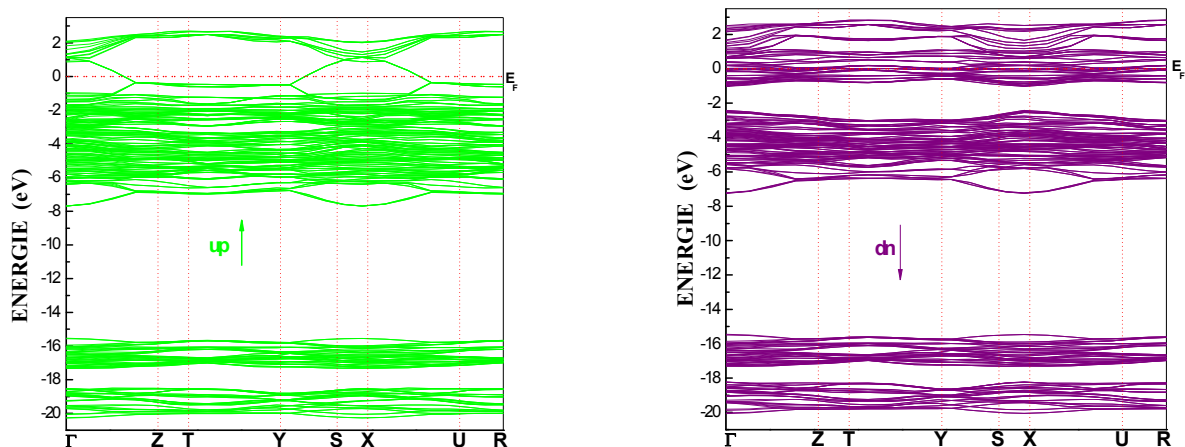


Figure VI.4: la structure de bande des spin up et dn de $La_4Co_3O_9$

Les densités d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ sont de 3.286 et 29.976 états/ eV pour le spin-up et le spin-down, respectivement. En prenant en compte les valeurs trouvées, la polarisation de spin au niveau de fermi est égale à $P = 80.24\%$.

VI. 5 Propriétés magnétiques

Nous portons maintenant notre attention sur les propriétés magnétiques de $La_4Co_3O_9$. Le moment magnétique est principalement dû aux orbitales 3d du cobalt. Les atomes de cobalt possèdent un moment magnétique de spin allant de 2.179 à 2.333 μ_B . la valeur du moment magnétique de l'oxygène est d'environ 0.049 à 0.175 μ_B . De plus, les moments magnétiques des milieux tétraédriques (CoO_4) et octaédriques (CoO_6) sont respectivement de 2.502 μ_B et 2.874 μ_B , ce qui correspond aux mesures expérimentales de $2.6 \pm 0.1 \mu_B$ et de $3.0 \pm 0.1 \mu_B$, respectivement pour les sites tétraédrique et octaédrique [11].

VI. 6 Propriétés thermoélectriques

La thermoélectricité correspond à un groupe de phénomènes dans lesquels une différence de température est créée par un potentiel électrique ou vice versa. Divers métaux et semi-conducteurs sont généralement employés dans ces applications [31, 32]. Pour optimiser les systèmes thermoélectriques, les propriétés thermiques doivent être connues. La conductivité thermique a un impact direct sur l'efficacité d'un matériau thermoélectrique.

Nous avons déterminés les propriétés de transport près du niveau de Fermi ($E_F = 0.69583$ Ryd) pour le composé $La_4Co_3O_9$, comme le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique, la puissance thermoélectrique $\frac{S^2\sigma}{\tau}$ et le facteur de mérite (ZT) à différentes températures (T) comprise entre 100K et 800 en utilisant la théorie de Boltzmann semi-classique implémentée dans le code de calcul de BoltzTrap [33].

VI.6.1 Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck, également appelé « pouvoir thermoélectrique » dérive de la conductivité électrique. Pour chaque matériau, on peut définir un coefficient de Seebeck, exprimé en $V.K^{-1}$ et qui caractérise la tension résultant d'un écart de $1K$. Les métaux présentent ainsi généralement des coefficients de Seebeck de seulement quelques $\mu V.K^{-1}$. Les semi-conducteurs, quant à eux, présentent des coefficients de Seebeck un peu plus importants grâce à leur faible conductivité thermique.

La figure (VI.5) représente l'évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température.

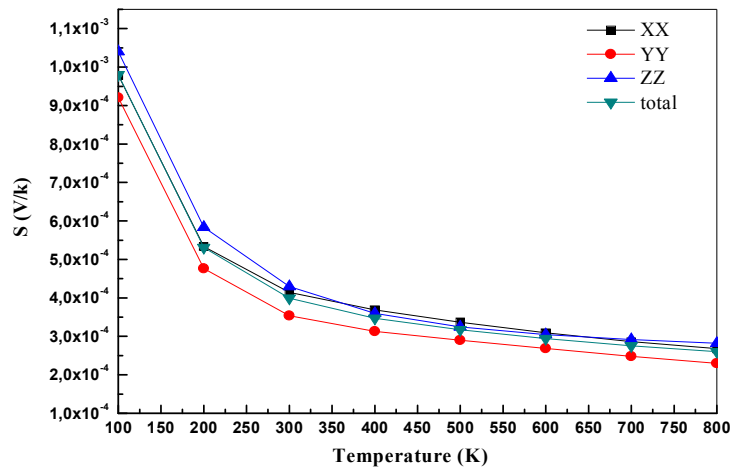


Figure VI.5: Coefficient de Seebeck S en fonction de la température pour $La_4Co_3O_9$.

Le signe positif du coefficient de Seebeck suggère une conduction du matériau faite par des trous, dévoilant un comportement de type p . Le coefficient de Seebeck diminue avec la température, ce qui est en bon accord avec les résultats de la littérature pour $LaCoO_3$ [34]. L'amplitude de la pente du coefficient de Seebeck indique un degré prononcé de métallicité/ou de covalence.

VI.6.2 Conductivité électrique

Les courbes de la conductivité électrique en fonction de la température sont illustrées sur la figure (VI. 6).

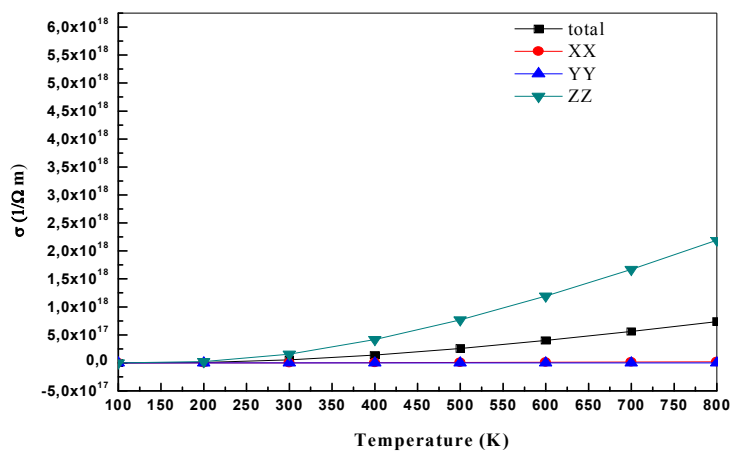


Figure VI.6: Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour $La_4Co_3O_9$.

La conductivité électrique σ augmente linéairement avec la température ce qui montre le comportement métallique de ce composé, puis se stabilise aux températures les plus élevées (supérieur à $400K$). La densité d'états électronique des spins up et dn possède une valeur importante près du niveau de fermi, correspondant au comportement métallique ou semi-conducteur fortement dopé. Nos valeurs indiquent que la conductivité électrique à haute température est la plus élevée le long de l'axe c par rapport aux autres (long des axes a et b). Ces faits sont attribués à la structure cristalline. La variation linéaire de ces courbes indique que la conduction est faite par des processus activés thermiquement.

VI.6.3 Facteur de puissance

Il est défini comme étant la puissance utile pour générer de l'électricité par effet thermique, comme il permet de classer les modules thermoélectriques en fonction de la puissance qu'ils peuvent fournir. L'expression du facteur de puissance est:

$$PF = \frac{S^2 \sigma}{\tau} \quad (\text{VI.28})$$

La figure (VI. 7) présente l'évolution du facteur de puissance en fonction de la température. Nous pouvons constater que la puissance thermoélectrique augmente avec l'augmentation de la température.

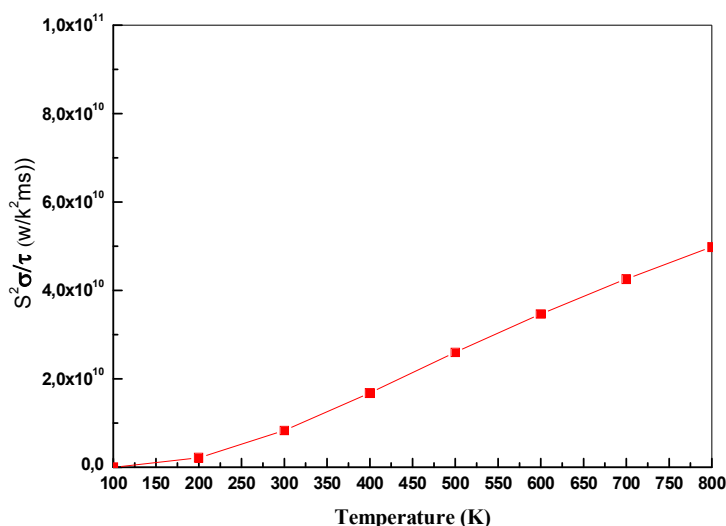


Figure VI.7 : Evolution du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température pour $La_4Co_3O_9$

IV.6.4 Facteur de mérite

Dans la section précédente, nous avons vu que pour optimiser le rendement de conversion maximal, le facteur de mérite doit être le plus élevé possible. Le facteur de mérite ZT dépend des propriétés de transport des deux matériaux du couple thermoélectrique élémentaire.

Cependant, ce n'est pas facile pour optimiser simultanément les deux matériaux. Dans la pratique, on s'intéresse uniquement à une seule branche (un seul matériau) du couple thermoélectrique élémentaire. Le facteur de mérite d'un seul matériau est:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (\text{VI.29})$$

où S est le coefficient de Seebeck, T est la température absolue, σ la conductivité électrique et k est la conductivité thermique. L'expression du facteur de mérite ZT résume à elle seule la difficulté à optimiser les propriétés de transport d'un matériau thermoélectrique. Intuitivement, il paraît difficile pour un matériau de posséder simultanément une bonne conductivité électrique et une mauvaise conductivité thermique, caractéristique des isolants. Idéalement, un bon matériau thermoélectrique devrait ainsi posséder tout à la fois, la conductivité électrique d'un métal et la conductivité thermique d'un verre.

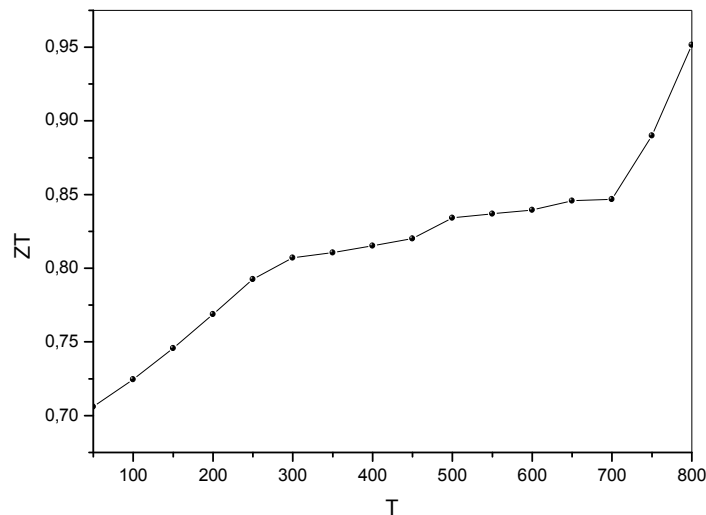


Figure VI.8: Variation du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$.

La courbe du facteur de mérite est décroissante dans toute la gamme de température pour $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$. La valeur la plus élevée de $ZT = 0.95$ est obtenue pour $T=800\text{K}$, en raison de sa faible conductivité thermique principalement. Cette valeur distinguée de ZT révèle que ce matériau présente les meilleures caractéristiques destinées aux applications thermoélectriques à hautes températures.

Références bibliographiques

- [1] S. Sompech, A. Srion, A. Nuntiya, *Scienceasia*. 38, 102-107 (2012).
- [2] Z. Yang, Y. Huang, B. Dong, H.-L. Li, S.-Q. Shi, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 84, 117-122 (2006).
- [3] Y. Ohno, S. Nagata, H. Sato, *Solid State Ionics*. 3, 439-442 (1981).
- [4] L. Fu, J.F. Li, *Trans Tech Publ*. 404-408 (2010).
- [5] O.H. Hansteen, H. Fjellvåg, B.C. Hauback, *Journal of Solid State Chemistry*.141, 411-417 (1998).
- [6] O.H. Hansteen, H. Fjellvåg, B.C. Hauback, *Journal of Materials Chemistry*. 8, 2081-2088 (1998).
- [7] A. Aguadero, J.A. Alonso, L. Daza, *Zeitschrift für Naturforschung B*.63, 615-622 (2008).
- [8] U. Lehmann, H. Müller-Buschbaum, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 470, 59-63 (1980).
- [9] L. Le Dreau, C. Prestipino, O. Hernandez, J.r. Schefer, G. Vaughan, S. Paofai, J.M. Perez-Mato, S. Hosoya, W. Paulus, *Inorganic chemistry*. 51, 9789-9798 (2012).
- [10] H. Fjellvåg, O.H. Hansteen, B.C. Hauback, P. Fischer, *Journal of Materials Chemistry*.10, 749-754 (2000).
- [11] O.H. Hansteen, H. Fjellvåg, B.C. Hauback, *Journal of Materials Chemistry*.8, 2089-2093 (1998).
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244, (1992).
- [13] F.D. Murnaghan, *Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30, 5390, (1994).
- [14] D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals* (Wiley, New York, 1972)
- [15] P.Ravindran et al, *J. Appl. Phys*, Vol.84, N° 9 (1998).
- [16] O. Beckstein, J. Klepeis, G. Hart, O. Pankratov, *Physical review B*. 63, (2001) 134112 (2001).
- [17] F. Mouhat, F.-X. Coudert, *Physical review B*. 90, 224104 (2014).
- [18] O. Beckstein, J. Klepeis, G. Hart, O. Pankratov, *Physical review B*. 63, 134112 (2001).
- [19] F. Birch, *Phys.Rev.* 71, p. 809 (1947).
- [20] D.C. Wallace, *Thermodynamics of crystals*, Courier Corporation (1998).
- [21] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig (1928).
- [22] A. Reuss, *A calculation of the bulk modulus of polycrystalline materials*, *Z. Angew. Math.Mech.*9, 49 (1929).
- [23] R. Hill, *The elastic behavior of a crystalline aggregate*, *Proc. Phys. Soc: Sect. A*65, 349 (1952).

-
- [24] M.J. Peng, Y. H. Duan, Y. Sun, *Comput.Mater.Sci.*98, 311 (2015).
- [25] S. F. Pugh. *Philos Mag* 45; 823 843 (1954).
- [26] J.J. Lewandowski, W.H. Wang, A.L. Greer, *Philos. Mag. Lett.* 85 ,77 (2005).
- [27] D.G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* 8, 345 (1992).
- [28] D.H. Chung, W. R. Buessem., in:F. W. Vahldiek, S. A. Mersol(Eds.), Plenum Press, New York, NY,(1968).
- [29] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson , *J. Appl. Phys.* 84,4891 (1998).
- [30] J. P Perdew, K Burke, M Ernzerhof *Phys. Rev. Lett* .77 3865 (1996).
- [31] D. Liu, F.-Y. Zhao, G.-F. Tang, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 14, 2736-2747(2010).
- [32] R. Funahashi, M. Mikami, T. Mihara, S. Urata, N. Ando, A portable thermoelectric-power-generating module composed of oxide devices, in, AIP, (2006).
- [33] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP., *Computer Physics Communications.*175, 67-71 (2006).
- [34] S. Singh, S.K. Pandey, *Philosophical Magazine.* 97, 451-463 (2017).

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Ce travail a été conçu pour étudier les propriétés physiques des pérovskites simples, doubles et en couches. A cet effet, nous avons utilisé une méthode *ab initio*, dite des ondes planes linéairement augmentées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité.

En premier lieu, nous avons calculé les propriétés structurales et électroniques des pérovskites simples $BaXO_3$ ($X = Ti, Zr, Nb$), en utilisant l'approximation *GGA*. Les propriétés structurales sont bien reproduites par nos calculs. Les valeurs des énergies de gap calculées pour les deux oxydes $BaTiO_3$ et $BaZrO_3$ avec *mBJ-GGA* (potentiel modifié de Beck-Jonhson) sont en parfaite adéquation avec les résultats expérimentaux.

Les propriétés structurales de la solution solide $BaNb_{1-x}Ti_xO_3$ montrent que le paramètre de maille en fonction de la concentration obéit à la loi de Vegard.

La transition métal-isolant ne se produit pas entre les concentration 25% et 75%, ce résultat est confirmé expérimentalement par les travaux de Marucco et *al* qui décrivent ce changement de comportement (metal-semiconducteur) à partir de la concentration 80%.

Les doubles pérovskites à base de baryum Ba_2XNbO_6 où X (*Sc, Ti, V* et *Cr*) est un élément de transition ont suscité beaucoup d'intérêts en vertu de leurs applications dans le domaine de la spintronique. Notre étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales, le paramètre de maille décroît en fonction du nombre atomique de l'élément X (*Sc, Ti, V* et *Cr*). Cela signifie que la taille de l'atome X influe sur le volume de la maille élémentaire. Compte tenu des résultats obtenus, nous concluons que les composés Ba_2XNbO_6 sont magnétiques à part le composé Ba_2ScNbO_6 .

Dans l'étude bibliographique, nous n'avons trouvé aucune valeur expérimentale ou théorique qui nous permet de faire la comparaison avec le module d'incompressibilité B , sa première dérivée B' ainsi que l'énergie de formation de ces composés.

L'étude des propriétés électronique de ces doubles pérovskites montre la présence des comportements suivants:

- Le Ba_2ScNbO_6 est un semi-conducteur non magnétique à large bande interdite dont la valeur est 3.18 eV.
- Ba_2TiNbO_6 et Ba_2VNbO_6 possèdent un caractère demi-métallique (HM) à l'état d'équilibre, la polarisation de spin étant à 100% au niveau de Fermi,
- le composé Ba_2CrNbO_6 présente un caractère semi-conducteur magnétique à large gap, avec une valeur égale à 2.99 e V pour les électrons à spin majoritaires (up) et de 2.77 pour les électrons à spin minoritaires (down) et une polarisation de 95%.

Conclusion générale et perspectives

L'originalité de cette partie réside dans la prédiction des constantes élastiques et les propriétés thermiques de ces matériaux. Nous avons constaté que les critères de stabilité mécanique de cette structure est satisfaite pour les quatre composés.

Les propriétés thermiques sont prédites par le biais du modèle quasi harmonique de Debye dans la gamme de pression de 0 à 30 *GPa* et de température de 0 à 1000 *K*. Cette partie nous a permis d'avoir une idée globale sur l'effet de la température et de la pression sur certaines grandeurs telles que le paramètre de réseau, le module de rigidité, les capacités calorifiques C_v et C_p , le coefficient de dilatation thermique α et la température de Debye. Les résultats thermiques obtenus pour tous les composés sont prédictifs vu l'absence de données expérimentales et théoriques dans la littérature.

La dernière partie de cette thèse a fait l'objet d'une étude plus spécifique, puisqu'on s'est intéressé à l'oxyde de cobalt à structure lamellaire désaccordée $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$. Nos résultats concernant les propriétés structurales à l'état d'équilibre sont en bon accord avec ceux obtenues expérimentalement:

- Les constantes de réseau calculées et les positions atomiques sont en accord avec les données expérimentales disponibles.
- L'énergie de formation calculée et les constantes élastiques confirment que $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ est énergétiquement stable. En outre, ce composé se révèle être de nature ductile conformément aux critères de Pugh.
- La structure de bandes montre un comportement métallique; la conductivité est principalement régie par les états $\text{Co-}3d$ et $\text{O-}2p$.
- Les moments magnétiques des environnements tétraédriques (CoO_4) et octaédriques (CoO_6) sont respectivement de 2.502 μ_B et 2,887 μ_B , qui sont en bon accord avec les mesures expérimentales.

Le calcul des coefficients de transport de l'oxyde de cobaltite de lanthane $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ obtenu à partir du code BoltzTrap montre que :

- Ce matériau est de type p puisque les valeurs du coefficient de Seebeck sont positives et sa conductivité électrique peu élevée.
- Le facteur de mérite suggère que l'oxyde de cobaltite de lanthane $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ pourrait être un bon matériau thermoélectrique.

Au niveau des perspectives de notre étude, elles seront tributaires des méthodes de calculs choisis et dépendront aussi des orientations. À ce propos, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants:

Conclusion générale et perspectives

Utiliser d'autres fonctionnelles pour le terme d'échange et de corrélation, afin de confirmer certains de nos résultats

Effectuer un calcul des phonons afin de confirmer la stabilité de nos matériaux.

Mise en évidence et étude des propriétés magnétiques de nouvelles solutions solides $Ba_2M_xNb_{1-x}O_6$ et $Ba_{1-x}MNb_xO_6$.

BIBLIOGRAPHIE PERSONNELLE

Publications

- Metallic behavior of NiS thin film under the structural, optical, electrical and ab initio investigation frameworks.

R. Boughalmi, **R. Rahmani**, A. Boukhachem, B. Amrani, K. Driss-Khodja, M. Amlouk, Materials Chemistry and Physics 163, 99-106, (2015).

- Systematic study of elastic, electronic, and magnetic properties of lanthanum cobaltite oxide

R. Rahmani, B. Amrani, K. Driss Khodja, A. Boukhachem, P. Aubert

Journal of Computational Electronics 17, 920-925, (2018).

Communications

- Structural, Elastic and Electronic Properties of the Cubic Perovskites Compounds AXO_3 via First-Principles Calculations

R. Rahmani, K. Driss Khodja and B. Amrani.

Journées de l'Année Internationale de la Lumière 2015, 15 au 16 Avril à USTO-MB Oran.

- Structural, Elastic and Electronic Properties of the Cubic Perovskites Compounds

($A = Ba, Sr$; $X = Ti, Nb, Zr$) via First-Principles Calculations.

R. Rahmani, K. Driss Khodja and B. Amrani.

" Matériaux2015", 22 au 26 Mars 2015 Mahdia (Tunis).

- Calcul ab-initio des propriétés structurales, électroniques et mécanique des composés BiX ($X = Te, Se$).

R. Rahmani, B. Amrani and K. Driss Khodja

" Initiation au code de calcul ABINIT", 26 au 29 Mars 2014 à l'Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.

- Calcul ab-initio des propriétés structurales et électroniques des composés BiX ($X = Te, Se, S$)

R. Rahmani, B. Amrani and K. Driss Khodja

2^{ème} Rencontre Francophone sur les Matériaux Isolants (RFMI' 2012), Oran(Algérie) 17-19 décembre 2012.

- Calcul ab-initio des propriétés structurales, électroniques et mécanique du composé $SrRuO_3$.

R. Rahmani, K. Driss Khodja

6^{ème} Colloque International de Rhéologie (CIR' 2011), Oran(Algérie) 27-28 Novembre 2011.

Systematic study of elastic, electronic, and magnetic properties of lanthanum cobaltite oxide

**R. Rahmani, B. Amrani, K. Driss
Khodja, A. Boukhachem & P. Aubert**

Journal of Computational Electronics

ISSN 1569-8025

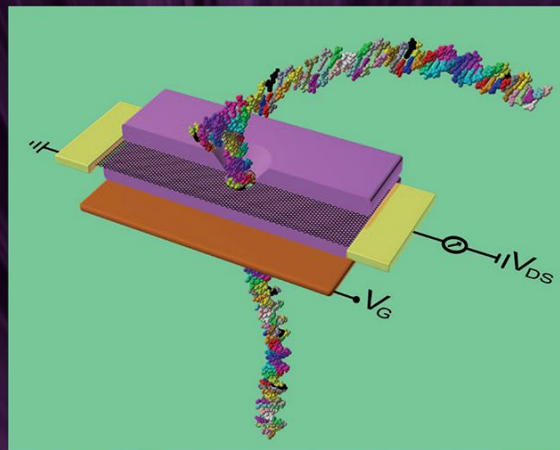
J Comput Electron

DOI 10.1007/s10825-018-1197-6

Volume 13 • Number 1

**ONLINE
FIRST**

Journal of
Computational Electronics



 Springer

10825 • 13(1) 001-000 (2014)
ISSN: 1569-8025 (print version)
ISSN: 1572-8137 (electronic version)

Editors-in-Chief:

D. Ferry
K. Hess

 Springer

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Systematic study of elastic, electronic, and magnetic properties of lanthanum cobaltite oxide

R. Rahmani^{1,2} · B. Amrani¹ · K. Driss Khodja¹ · A. Boukhachem³ · P. Aubert⁴

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

The electronic structure, elastic constants, and magnetic properties of lanthanum cobaltite oxide $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ compound, which crystallizes in orthorhombic space group Pnma, are investigated theoretically for the first time using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on the density functional theory plus Hubbard correction term (DFT + U). The calculated equilibrium lattice constants and fractional atomic coordinates are in a good agreement with available experimental data. Our result for the formation energy and elastic constants confirms that the predicted $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ is mechanically stable. This compound is found to be ductile in nature in accordance with Pugh's criteria. The anisotropy factors (A_1), (A_2), and (A_3) of $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ material are also predicted through the elastic constants. The electronic band structures show metallic behavior; the conductivity is mostly governed by Co-3d and O-2p states. The total magnetic moments of the tetrahedral (CoO_4) and octahedral (CoO_6) environments are, respectively, $2.502 \mu_B$ and $2.874 \mu_B$, which are consistent with the experimental measurements.

Keywords Lanthanum cobaltite oxide $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ · Ab initio · Electronic structure · Mechanical properties · Magnetic properties · DFT + U

1 Introduction

Perovskites have attracted much attention due to their interesting physical and chemical properties such as ferroelectricity [1–3], superconductivity [4], semiconductivity [5], piezoelectricity [6,7], catalytic activity [8], thermoelectricity [9], ferromagnetism, half-metallic transport and colossal magnetoresistance [10,11].

Lanthanum cobaltite oxide (LaCoO_3) is one of the promising perovskites. With various interesting properties, e.g.,

excellent thermoelectric, physical, and chemical properties that make it attractive for several applications [12]. It can be widely used for combustion, automobile exhaust, waste gas purification, solid-state fuel cells, gas sensors, and catalysts [13,14]. Moreover, it is often used as a supplemental fuel source in thermoelectric power generation [15].

It is well known that lanthanum cobaltite can be synthesized in a variety of different stoichiometries, such as $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ [16], $\text{La}_3\text{Co}_3\text{O}_8$ [17], $\text{La}_2\text{CoO}_{4.22}$ [18], $\text{La}_2\text{CoO}_{4.32}$ [19], La_2CoO_4 [20], $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10+\delta}$ [21], and $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ [22]. Until now, less attention has been given to $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$. Thus, this lack of study motivated us to investigate an ab initio calculation for the lanthanum cobaltite oxide $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$. Ab initio calculations are powerful tools to carry out the chemical and physical properties of the condensed matter. This calculation would be of great value for a better understanding the structural, elastic, electronic, and magnetic properties of such compound. The progress of technology encourages us to understand these properties for future new applications. The rest of the paper is divided as follows: in Sect. 2, we describe the computational details used in our calculations. In Sect. 3, we present and discuss our results. Finally, Sect. 4 gives a conclusion.

✉ B. Amrani
abouhalouane@yahoo.fr

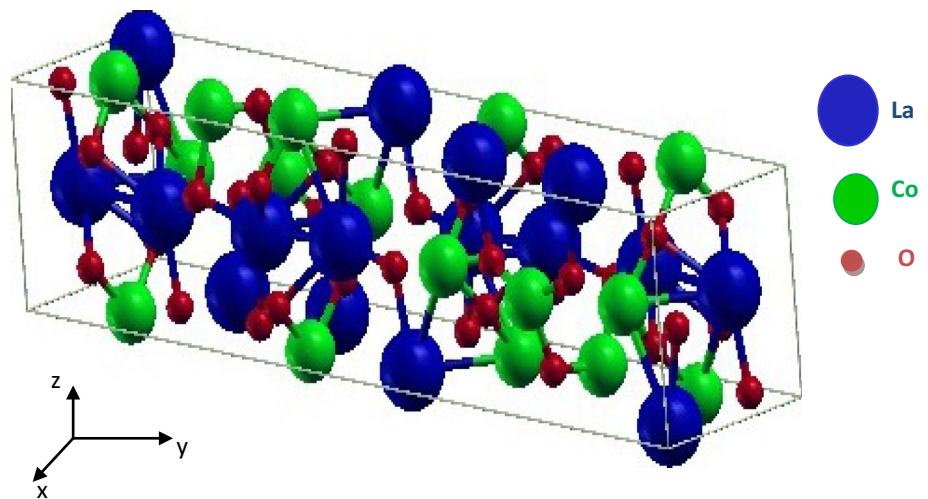
¹ Centre de Microscopie Electronique, Université Oran1, Oran, Algeria

² Faculté de physique, Département de génie physique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed- Boudiaf, Oran, Algeria

³ Unité de physique des dispositifs à semi-conducteurs, Faculté des Sciences, Université El Manar de Tunis, 2092 Tunis, Tunisia

⁴ Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, C2N-Orsay, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

Fig. 1 The unit cell of the orthorhombic $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$



2 Computational details

The considered lanthanum cobaltite oxide $\text{La}_3\text{Co}_3\text{O}_9$ crystallizes with orthorhombic structure in the space group $Pnma$ (cf. Fig. 1.). There are nine atoms in the asymmetric unit: two La atoms located in Wyckoff site 8d (La1, La2), one Co in 4c (Co1), one Co in 8d (Co2), four O atoms in 8d (O1, O2, O3, O4), and one O in 4c (O5).

The present work was performed by employing the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method [23] of the density functional theory (DFT); this method consists of calculating the solutions for the Kohn–Sham [24] by the first principles method [25,26] and as implemented in the WIEN2k [27]. To avoid the self-interaction errors that occur in the standard GGA functional for strongly correlated systems, the DFT + U approach, which accounts for the on-site Coulomb interaction in the relevant d orbitals, is adopted. Effective U value of 3.0 eV is used for Co-3d electrons, which is guided by many DFT + U studies on similar perovskites [28].

The expansion of the wave function in the interstitial region of constant potential is by the plane wave basis set, and the $R_{\text{MT}} * K_{\text{max}}$ value at 7.0 was used for the plane wave cut-off in the interstitial region. The MT radii values 2.21, 1.85, and 1.64 a.u were used for La, Co and O, respectively. The valence wave functions inside the muffin-tin spheres are expanded up to $l_{\text{max}}=10$, while the charge density was Fourier expanded up to $G_{\text{max}}=14$ atom unit $(\text{au})^{-1}$. The La ($5d^16s^2$), Co ($3d^74s^2$), and O ($2s^22p^4$) electrons are treated as valence electrons. A mesh of 49 special k -points was taken for the Brillouin zone integrations in the corresponding irreducible wedge. Total energy convergence was assured using different values of the plane wave cutoff as well as the number of k -points. The self-consistent calculations are considered to converge when the total energy of the system is stable within 10^{-4} Ry.

3 Results and discussion

3.1 Structural properties

In the first step, we have performed geometry optimization to determine the structural properties in the ground state, such as the lattice parameters (a_0 , b_0 , and c_0), the bulk modulus (B_0), and the atomic positions. The total energy is obtained as a function of volume and fitted to a Murnaghan equation of state [29]. The results are shown in Table 1, along with the available experimental data. From Table 1, the lattice constants a_0 , b_0 , and c_0 increase by 0.54, 2.43, and 1.23%, respectively, whereas the unit cell volume V increases by 4.26% compared to the experimental paper quoted in Ref [22]. Unfortunately, in case of the bulk modulus, there are no experimental or theoretical data to compare with. On the other hand, the formation energy shows that this structure is energetically stable.

The atomic positions of lanthanum cobaltite oxide $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ are listed in Table 2, which are in agreement to those reported by Hansteen et al. [22].

3.2 Elastic and mechanical properties

It is worthy to mention that knowing the elastic properties is crucial and serves an important role in determining the mechanical properties. Through their knowledge, one can estimate the response of a material to an applied macroscopic stress. In order, to calculate the elastic constants, we have used the volume-conserving technique [30]. Our calculated values of the elastic constants are listed in Table 3. Unfortunately, there are no experimental data or theoretical results available for comparing them with the present work. However, our results can serve as a prediction for future investigations. The criteria for mechanical stability of the orthorhombic phase are given by [31–33]:

Table 1 Unit cell data for La₄Co₃O₉

<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>v</i> (Å ³)	<i>B</i> (GPa)	<i>B'</i>	Method
5.487	29.246	5.724	918.546	121.051	4.891	This work
5.457	28.553	5.654	881.032			Expt [22] at 298 K
5.436	28.460	5.647	873.527			Expt [22] at 10 K

Table 2 The theoretical fractional atomic coordinates of La₄Co₃O₉ in comparison with the experimental data

Atom	Wyckoff site*	<i>X</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
La1	8d	0.246 ^a , 0.250 ^b	0.0493 ^a , 0.0492 ^b	0.9878 ^a , 0.9863 ^b
La2	8d	0.249 ^a , 0.248 ^b	0.1733 ^a , 0.1724 ^b	0.0095 ^a , 0.0157 ^b
Co1	4c	0.201 ^a , 0.212 ^b	0.25 ^a , 0.25 ^b	0.556 ^a , 0.551 ^b
Co2	8d	0.248 ^a , 0.251 ^b	0.111 ^a , 0.1100 ^b	0.499 ^a , 0.500 ^b
O1	4c	0.335 ^a , 0.353 ^b	0.25 ^a , 0.25 ^b	0.881 ^a , 0.889 ^b
O2	8d	0.253 ^a , 0.260 ^b	0.0316 ^a , 0.0300 ^b	0.554 ^a , 0.555 ^b
O3	8d	0.993 ^a , 0.995 ^b	0.1032 ^a , 0.1045 ^b	0.254 ^a , 0.245 ^b
O4	8d	0.998 ^a , 0.997 ^b	0.118 ^a , 0.1194 ^b	0.751 ^a , 0.758 ^b
O5	8d	0.265 ^a , 0.248 ^b	0.188 ^a , 0.1877 ^b	0.432 ^a , 0.431 ^b

^aThis work
^bRef. [22]: Expt at 298 K.
 *4c (*x*, 1/4, *z*), 8d (*x*, *y*, *z*)

Table 3 Calculated elastic constants C_{ij} (GPa)

C _{ij} (GPa)	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₂	C ₂₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆
	175.26	90.343	82.455	211.712	94.230	150.799	37.525	52.607	32.151

Table 4 Calculated bulk modulus *B_R*, *B_V* (GPa), shear modulus *G_R*, *G_V* (GPa), *B/G* ratio, Young's modulus *E* (GPa), and Poisson's ratio *ν*

<i>B_V</i>	<i>G_V</i>	<i>B_R</i>	<i>G_R</i>	<i>B</i>	<i>G</i>	<i>B/G</i>	<i>E</i>	<i>ν</i>
119.092	26.202	116.048	40.759	117.570	33.481	3.51	91.735	0.369

$$\begin{aligned}
 &C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0, C_{11} \\
 &+ C_{22} - 2C_{12} > 0, \\
 &C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, \\
 &C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0, \\
 &\frac{1}{3}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) < B < (C_{11} + C_{22} + C_{33}) \quad (1)
 \end{aligned}$$

Obviously, from the calculated values of C_{ij} in Table 3, the above restrictions are clearly satisfied, indicating that La₄Co₃O₉ is mechanically stable. From the elastic constants, mechanical properties were calculated using Eqs. (2)–(10) which are listed in Table 4.

$$\begin{aligned}
 G_V = &\frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \\
 &+ \frac{1}{15}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{G_R} = &\frac{4}{15}(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{4}{15}(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \\
 &+ \frac{3}{15}(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{23} + C_{13}) \quad (4)$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (5)$$

With

$$\begin{aligned}
 S_{11} = &\frac{C_{22}C_{33} - C_{23}^2}{D} & S_{22} = &\frac{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}{D} \\
 S_{33} = &\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{D} & S_{12} = &\frac{C_{12}C_{33} - C_{13}C_{23}}{D} \\
 S_{13} = &\frac{C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}}{D} & S_{23} = &\frac{C_{11}C_{23} - C_{13}C_{12}}{D} \\
 S_{44} = &\frac{1}{C_{44}} & S_{55} = &\frac{1}{C_{55}} & S_{66} = &\frac{1}{C_{66}}
 \end{aligned}$$

And $D = C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{23}^2C_{11} - C_{12}^2C_{33} - C_{13}^2C_{22}$ where *S_{ij}* are components of the elastic compliance matrix, which is the inverse of the matrix *C_{ij}*.

Table 5 The shear anisotropic factors A_1 , A_2 , A_3 , A_{comp} and A_{shear}

A_1	A_2	A_3	A_{comp} (%)	A_{shear} (%)
0.931	1.209	0.6234	21.739	1.29

The bulk modulus B and shear modulus G using approximations Voigt (v) and Reuss (R) are as follows:

$$G = \frac{1}{2} (G_R + G_V) \tag{6}$$

$$B = \frac{1}{2} (B_R + B_V) \tag{7}$$

The Young's modulus E and the Poisson coefficient ν that depend on the values of B and G are defined by the following relationship

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \tag{8}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \tag{9}$$

To predict the brittle and ductile behavior of solids, Pugh [34] introduced a simple relationship that the ratio of bulk to shear modulus (B/G) is associated with ductile or brittle of materials. If $B/G < 1.75$, the materials behave in a brittle nature; otherwise, the material performs in a ductile nature. In our present work, the B/G ratio of $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ is 3.51, indicating that it is ductile. The factor that measures the stability of a crystal against shear is the Poisson's ratio; it is generally accepted that the values of Poisson's ratio smaller than 0.1 are associated with covalent material, whereas ionic materials have typical values close to 0.25 [35–37]. In our

case, the value of ν is 0.36, i.e., a considerable ionic contribution in intra-atomic bonding. The shear anisotropy factors (A_1 , A_2 , and A_3) in the atomic bonding for (100), (010), and (001) planes can be calculated in terms of the elastic constants [38], which are given by

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \\ A_2 &= \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \\ A_3 &= \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \end{aligned} \tag{10}$$

And

$$A_{\text{comp}} = \frac{G_R - G_V}{G_R + G_V} \cdot 100 \quad A_{\text{shear}} = \frac{B_R - B_V}{B_R + B_V} \cdot 100$$

The shear anisotropic factors obtained from our theoretical studies are listed in Table 5. For an isotropic crystal, the values of A_1 , A_2 , and A_3 must be equal to one, while any departures from one are a measure of the anisotropic degree of the crystal. It is clearly observed that the values of A_1 , A_2 , and A_3 are all departed from one and the A_3 has the largest absolute deviation from unity, which indicates that the shear anisotropy for the (001) plane is the pronounced.

3.3 Electronic properties

The investigation of the electronic band structure for understanding the electronic and magnetic properties of $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ is very useful. The band structure of this compound along a high symmetry direction is shown in Fig. 2. The spin-up and

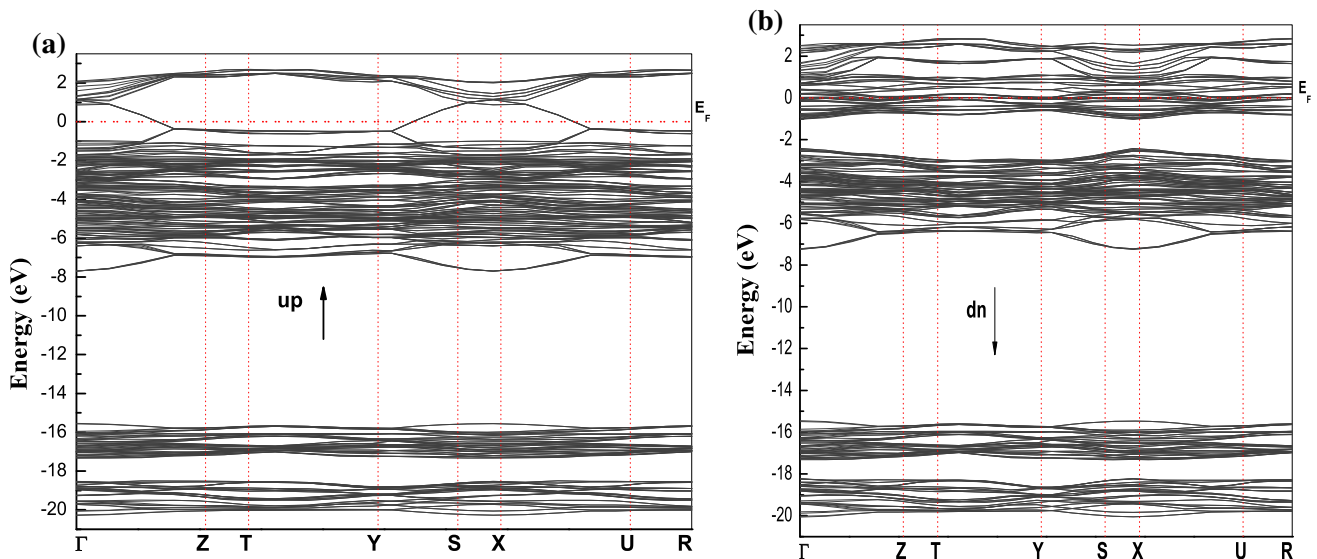


Fig. 2 Calculated band structure of $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$, **a** spin-up and **b** spin-down states

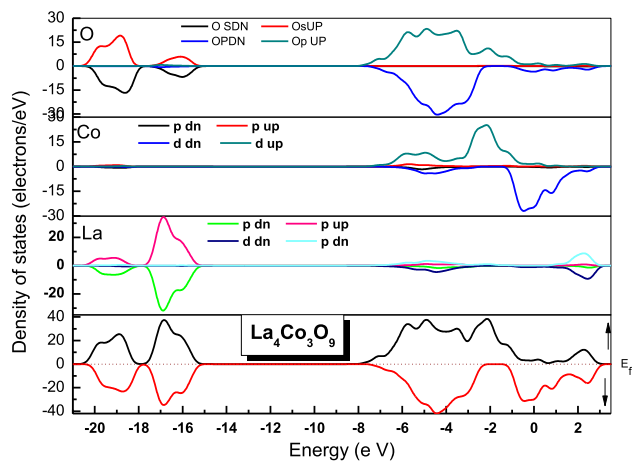


Fig. 3 Calculated total and partial density of states of $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ for spin-up and spin-down

spin-down band structures have intersections at the Fermi level. This result gives a sign of metallic behavior.

To obtain a further information and understanding of the electronic structures, we have calculated the density of states (DOS) of $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ and the corresponding figure is shown in Fig. 3. The positive DOS stands for spin-up, and the negative ones are for spin-down electrons. As you can see, from this figure, the lowest valence bands that occur between about -20 and -15 eV are dominated by O-2s and La-5p states. The highest valence bands are essentially dominated by O-2p and Co-3d states. Moreover, the partial density of states (PDOS) of the Co-3d and O-2p electrons are all obviously asymmetric near the Fermi energy. So the magnetic properties mainly stem from the hybridization between Co-3d and O-2p states. The densities of states at Fermi level $N(E_F)$ are 3.286 and 29.976 states/eV per $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ formula unit for spin-up and spin-down, respectively.

Taking into account the found values, the calculated spin polarization of the DOS at Fermi level, $P = \frac{N(E_F)\uparrow - N(E_F)\downarrow}{N(E_F)\uparrow + N(E_F)\downarrow} = 80.24\%$. As a result, the $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ stoichiometry is a promising candidate for spintronics technology.

3.4 Magnetic properties

The foregoing discussion shows the electronic structure and elastic constants. We now turn our attention to the magnetic properties of $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$. We find that the spin magnetic moment in the compound is mainly contributed by the spin polarized 3d-orbitals of cobalt. The Co atoms have a spin magnetic moment ranging from 2.179 to 2.333 μ_B , and the spin magnetic moment of the O atoms is around 0.049 to 0.175 μ_B . Additionally, the magnetic moments of the tetrahedral (CoO_4) and octahedral (CoO_6) environments are, respectively, 2.502 μ_B and 2.874 μ_B , which are consistent with the experimental measurements 2.6 \pm 0.1 μ_B and

3.0 \pm 0.1 μ_B for the tetrahedral and octahedral sites, respectively [22].

4 Conclusion

The present article encompasses the systematic study of electronic structure, elastic constants, and magnetic properties of lanthanum cobaltite oxide $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ compound by applying DFT + U method. The calculated lattice constants and atomic positions are in agreement with the available experimental data. The calculated formation energy and elastic constants confirm that $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ is energetically stable. Further, this compound is found to be ductile in nature in accordance with Pugh's criteria. The anisotropy factors A_1 , A_2 , and A_3 of $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ show its anisotropy of elasticity. The electronic band structures show metallic behavior; the conductivity is mostly governed by Co-3d and O-2p states. The total magnetic moments of the tetrahedral (CoO_4) and octahedral (CoO_6) environments are, respectively, 2.502 μ_B and 2.874 μ_B , which are consistent with the experimental measurements.

To the best of our knowledge, this work is the first theoretical study of the electronic, elastic, and magnetic properties of lanthanum cobaltite oxide $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$.

References

- Samantaray, C.B., Sim, H., Hwang, H.: The electronic structures and optical properties of BaTiO_3 and SrTiO_3 using first-principles calculations. *Microelectron. J.* **36**, 725–728 (2005)
- Samantaray, C.B., Sim, H., Hwang, H.: Electronic structure and optical properties of barium strontium titanate ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) using first-principles method. *Phys. B Condens. Matter* **351**, 158–162 (2004)
- Bednorz, J., Müller, K.: $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$: an XY quantum ferroelectric with transition to randomness. *Phys. Rev. Lett.* **52**(25), 2289–2292 (1984)
- Koonce, C., Cohen, M.L., Schooley, J., Hosler, W., Pfeiffer, E.: Superconducting transition temperatures of semiconducting SrTiO_3 . *Phys. Rev.* **163**(2), 380–390 (1967)
- Frederikse, H.P.R., Thurber, W.R., Hosler, W.R.: Electronic transport in strontium titanate. *Phys. Rev.* **134**(2A), A442–A445 (1964)
- Baettig, P., Schelle, C.F., LeSar, R., Waghmare, U.V., Spaldin, N.A.: Theoretical prediction of new high-performance lead-free piezoelectrics. *Chem. Mater.* **17**(6), 1376–1380 (2005)
- Wang, H., Wang, B., Li, Q., Zhu, Z., Wang, R., Woo, C.H.: First-principles study of the cubic perovskites BiMO_3 ($M = \text{Al, Ga, In, and Sc}$). *Phys. Rev. B* **75**, 245209 (2007)
- Henrich, V.E.: The surfaces of metal oxides. *Rep. Progress Phys.* **48**, 1481–1541 (1985)
- Muta, H., Kurosaki, K., Yamanaka, S.: Thermoelectric properties of rare earth doped SrTiO_3 . *J. Alloys Compd.* **350**, 292–295 (2003)
- Tokura, Y.: *Advances in Condensed Matter Science*, vol. 2. Gordon and Breach, The Netherlands (2000)
- Millis, A., Shraiman, B.I., Mueller, R.: Dynamic Jahn-Teller effect and colossal magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.* **77**(1), 175–178 (1996)

12. Sompech, S., Srion, A., Nuntiya, A.: Synthesis of perovskite-type lanthanum cobalt oxide powders by mechanochemical activation method. *Scienceasia* **38**, 102–107 (2012)
13. Yang, Z., Huang, Y., Dong, B., Li, H.-L., Shi, S.-Q.: Sol–gel template synthesis and characterization of LaCoO₃ nanowires. *Appl. Phys. A* **84**(1–2), 117–122 (2006)
14. Ohno, Y., Nagata, S., Sato, H.: Effect of electrode materials on the properties of high-temperature solid electrolyte fuel cells. *Solid State Ion.* **3–4**, 439–442 (1981)
15. Fu, L., Li, J.F.: Preparation and thermoelectric properties of LaCoO₃ ceramics. *Key Eng. Mater.* **434–435**, 404–408 (2010)
16. Hansteen, O.H., Fjellvåg, H., Hauback, B.C.: Crystal structure and magnetic properties of La₂Co₂O₅. *J. Solid State Chem.* **141**(2), 411–417 (1998)
17. Hansteen, O.H., Fjellvåg, H., Hauback, B.C.: Crystal structure, thermal and magnetic properties of La₃Co₃O₈. Phase relations for LaCoO_{3–δ}(0.00δ0.50) at 673 K. *J. Mater. Chem.* **8**(9), 2081–2088 (1998)
18. Aguadero, A., Alonso, J.A., Daza, L.: Oxygen excess in La₂CoO_{4+δ}: a neutron diffraction study. *Zeitschrift für Naturforschung B* **63**(6), 615–622 (2008)
19. Lehmann, U., Mueller-Buschbaum, H.: Contribution on the chemistry of oxocobaltates (II): La₂CoO₄, Sm₂CoO₄. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **470**, 59–63 (1980)
20. Le Dreau, L., Prestipino, C., Hernandez, O., Schefer, J.R., Vaughan, G., Paofai, S., Perez-Mato, J.M., Hosoya, S., Paulus, W.: Structural modulation and phase transitions in La₂CoO_{4.14} investigated by synchrotron X-ray and neutron single-crystal diffraction. *Inorg. Chem.* **51**(18), 9789–9798 (2012)
21. Fjellvåg, H., Hansteen, O.H., Hauback, B.C., Fischer, P.: Structural deformation and non-stoichiometry of La₄Co₃O_{10+δ}. *J. Mater. Chem.* **10**(3), 749–754 (2000)
22. Hansteen, O.H., Fjellvåg, H., Hauback, B.C.: Crystal structure, thermal and magnetic properties of La₄Co₃O₉. Phase relations for La₄Co₃O_{10–δ}(0.00 δ1.00) at 673 K. *J. Mater. Chem.* **8**(9), 2089–2093 (1998)
23. Andersen, O.K.: Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B* **12**(8), 3060–3083 (1975)
24. Kohn, W.: Density functional and density matrix method scaling linearly with the number of atoms. *Phys. Rev. Lett.* **76**(17), 3168–3171 (1996)
25. Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964)
26. Kohn, W., Sham, L.J.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965)
27. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D., Luitz, J.: wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (2001)
28. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996)
29. Murnaghan, F.D.: The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **30**, 244–247 (1944)
30. Martin, R.M.: Relation between elastic tensors of wurtzite and zincblende structure materials. *Phys. Rev. B* **6**, 4546 (1972)
31. Mouhat, F., Coudert, F.-X.: Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Phys. Rev. B* **90**, 224104 (2014)
32. Beckstein, O., Klepeis, J., Hart, G., Pankratov, O.: First-principles elastic constants and electronic structure of α -Pt₂Si and PtSi. *Phys. Rev. B* **63**, 134112 (2001)
33. Wallace, D.C.: *Thermodynamics of Crystals*. Courier Corporation, New York (1998)
34. Pugh, S.F.: Relations between the elastic moduli and plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philos. Mag. J. Sci.* **45**, 823–843 (1954)
35. Frantsevich, I.N., Voronov, F.F., Bokuta, S.A.: *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, pp. 60–180. Nauvoka Dumka, Kiev (1983)
36. Benmessabih, T., Amrani, B., El Haj Hassan, F., Hamdache, F., Zoater, M.: Computational study of AgCl and AgBr semiconductors. *Phys. B Condens. Matter* **392**(1), 309–317 (2007)
37. Fu, H., Li, D., Peng, F., Gao, T., Cheng, X.: Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of NiAl under high pressures. *Comput. Mater. Sci.* **44**(2), 774–778 (2008)
38. Ravindran, P., Lars, F., Korzhavyi, P.A., Johansson, B.: Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: application to TiSi₂. *J. Appl. Phys.* **84**, 4891–4904 (1998)

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/283255606>

Metallic behavior of NiS thin film under the structural, optical, electrical and ab initio investigation frameworks

Article in *Materials Chemistry and Physics* · August 2015

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.07.019

CITATIONS

5

READS

130

6 authors, including:



Rahmani Rabea

Université des Sciences et de la Technologie ...

1 PUBLICATION 5 CITATIONS

SEE PROFILE



A. Boukhachem

50 PUBLICATIONS 422 CITATIONS

SEE PROFILE



Bouhalouane Amrani

University of Oran

68 PUBLICATIONS 873 CITATIONS

SEE PROFILE



K. Driss Khodja

University of Oran

38 PUBLICATIONS 203 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



2D materials [View project](#)



surface science and dielectric spectroscopy of high voltage insulators [View project](#)



Metallic behavior of NiS thin film under the structural, optical, electrical and ab initio investigation frameworks



R. Boughalmi ^a, R. Rahmani ^{b,c}, A. Boukhachem ^{a,*}, B. Amrani ^b, K. Driss-Khodja ^b, M. Amlouk ^a

^a *Unité de physique des dispositifs à semi-conducteurs, Faculté des sciences de Tunis, Tunis El Manar University, 2092 Tunis, Tunisia*

^b *Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique (LPC2ME). Département de physique, Faculté des Sciences, Université d'Oran Es-Sénia, Oran, Algeria*

^c *Département de physique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed-Boudiaf, Oran, Algeria*

HIGHLIGHTS

- NiS thin films are synthesized by Spray pyrolysis.
- NiS is a low band gap compound.
- These films have interesting electrical properties showing a metallic behavior.
- Computational study confirms the electrical measurements.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 December 2014

Received in revised form

3 May 2015

Accepted 5 July 2015

Available online 14 July 2015

Keywords:

NiS thin films

Crystal structure

Hall effect

Ab initio calculations

Band-structure

ABSTRACT

Nickel sulfide (NiS) thin films were deposited on the glass substrates by spray pyrolysis at 250 °C using an aqueous solution which contains nickel chloride hexahydrate and thiourea as precursors. X-ray diffraction analysis confirms that the hexagonal structure is being part of P6₃/mmc space group of the deposited films with (100) preferred orientation and lattice parameters $a = 3.441 \text{ \AA}$ and $c = 5.320 \text{ \AA}$. The optical properties, investigated through transmittance and reflectance measurements reveal that the direct band gap energy (E_g) is around 0.55 eV. The electrical study shows a metallic behavior of the current II-VI binary compound.

This behavior regarding NiS II-VI binary sulfide was confirmed by numerical studies based on the density functional theory (DFT) were adopted. The ground state quantities, such as lattice parameter, bulk modulus and its pressure derivative as well as the elastic constants were obtained. The values are consistent with the stability of hexagonal structure. The band structure and the states densities of such material were studied. The results show that there is an agreement between experimental and simulation.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nickel sulfide NiS material belongs to Metal sulfides which have emerged as a new group of promising active compounds for supercapacitors. Recently, the electrodeposited method leading to the synthesis of porous NiS thin films on Ni substrates has been tested as anode for lithium-ion intercalation and showed large capacities and good cycling stability [1]. Later, Xiaoyan Yan et al. [2]

have reported the synthesis of porous NiS nanoflake arrays by ion exchange reaction from NiO and their high performance supercapacitor properties.

On the other hand, (NiS) thin films were tested in photovoltaic domain [3]. These films were synthesized as counter electrode (CE) in quantum dot sensitized solar cells (QDSSCs) for polysulfide redox reactions. It has been shown that these films, grown on fluorine-doped tin oxide substrate result in the formation of highly efficient CE for liquid-junction QDSSCs. Under AM1 illumination the QDSSC based NiS CE significantly exhibited conversion efficiency of 2.97%. Likewise, these films grown by electrodeposition process on PVP polymer were tested as frequency switching device that

* Corresponding author. Tel.: +216 98 26 28 11; fax: +216 71 87 16 66.
E-mail address: abdelwaheb.boukhachem@laposte.net (A. Boukhachem).

generates a frequency of 50 Hz under sun illumination [4]. Moreover, this material was tested in sensitivity applications as a catalyst for photodegradation of furfural by clinoptilolite zeolite incorporated NiS under UV irradiation [5]. Nickel sulfide thin films were obtained chemically by many deposition methods [6–9]. The nickel sulfide has interesting magnetic and electrical properties. For temperatures below $T_N = 265\text{K}$, NiS behaves as a semiconductor material, whereas for temperatures above T_N it has a metallic behavior [10]. The same authors found that the NiS has a paramagnetic \rightarrow antiferromagnetic transition at the same temperature T_N (Neel temperature). During this transition, the structure of NiS does not change but the values of the lattice parameters undergo discontinuities indicating that the transition is first order. There is no change of structure during the transition of the semiconductor antiferromagnetic phase to the paramagnetic metal phase. However a discontinuity in the lattice parameters Komoto and Sparks [10] suggest that the transition is particularly due to the magnetic interaction. Nevertheless, Mott [11] suggests that the presence of a band gap is due to the Hubbard effect before T_N . SC \rightarrow metal transition destroys the magnetic order and antiferromagnetic \rightarrow paramagnetic transition at the same time. Recent measures of electrical properties of nickel sulfide are apparently contradictory: Sartale and Lokhande [7] reported that the conductivity of nickel sulfide thin films prepared by « SILAR » method increases with the temperature suggesting a semiconductor character of such material and even suggest activation energy of the order of 0.15 eV. This is not surprising given the fact that the films are very thin (below 100 nm) and it has been proven that some very thin metal films may be semiconductor [12]. Nitesh Kumar et al. [13] claimed that the nickel content is at the origin of the semiconductor or metallic behavior of nickel sulfide thin films; for low temperatures, NiS and Ni₃S₂ are semiconductors, while NiS₂ has a metallic behavior. On the other hand, it is worth noting that NiS material in nano-forms may be of a great interest in possible sensitivity devices. Indeed, Ubale and Bargal [14] reported that nickel sulfide thin films with nanostructured future grown by SILAR process on glass substrates crystallized in the rhombohedral structure phase. They found that these films exhibited p type character. Moreover, noticeable enhancements in both the crystalline quality and the photoconductivity behavior of such films after an appropriate post annealing have been obtained. Also, the same authors [15] synthesized alloys based on the mixture of NiS and CdS for photovoltaic applications. It is found that the band gap as well as the activation energies of annealed (NiS)_x(CdS)_(1-x) film decrease with an improvement in photosensitive property.

The purpose of this study is to provide some additional information to the existing data on the physical properties of NiS and compare it with state-of-the-art first-principles calculations.

2. Experiment

2.1. Film preparation

NiS thin films were successfully prepared on $1 \times 2\text{ cm}^2$ glass substrates by spraying an aqueous solution, containing pent hydrate nickel chloride ($\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 10^{-2} M) and thiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, $2 \times 10^{-2}\text{ M}$) as precursors. The Nickel and sulphur concentrations were taken as constants with a concentration ratio of $[\text{S}]/[\text{Ni}] = 3$. The substrate temperature was of the order of 250°C . The solution and gas flow rates were kept at $2\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ and 4 L min^{-1} respectively, corresponding to a mini-spray pyrolysis. Nitrogen was used as the carrier gas to avoid chemisorption of oxygen.

2.2. Characterization techniques

X-ray diffraction spectra were obtained by means of a Philips (PW1429) system, using two CuK_α monochromatic radiations ($\lambda_1 = 1.54050\text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.54438\text{ \AA}$). The optical measurements were carried out in the wavelength range 300–2500 nm, using unpolarized light by means of a spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 950). An integrating sphere coupled to the spectrophotometer was used for these measurements. The conductivity measurements were made by the four points contact method. Finally, the Hall measurements were performed at a magnetic field above 100 mT.

3. Results and discussion

3.1. X-ray diffraction analysis

Fig. 1 shows be seen that NiS sample, prepared at 250°C , is mainly crystallized in hexagonal phase and characterised by (100), (101), (102) and (110) lines according to JCPDS 89-7141 card. XRD shows also a preferred orientation of the crystallites along (100) direction.

The reticular distance d_{hkl} values of NiS thin films (Table 1) were also calculated using Bragg equation:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Lattices parameters a and c , for the hexagonal compact phase, were calculated using the following expression [8]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

The calculated values of a and c were found to be 3.441 \AA and 5.320 \AA , respectively. These calculated values are in agreement with JCPDS standard data ($a = 3.439\text{ \AA}$, $c = 5.321\text{ \AA}$).

Moreover, the texture coefficient (TC), which indicates the maximum preferred orientation of the films along the diffraction plane, means that the increase in the preferred orientation is associated with the increase of the number of grains along that plane. $\text{TC}_{(h\ k\ l)}$ values were calculated from X-ray data using the

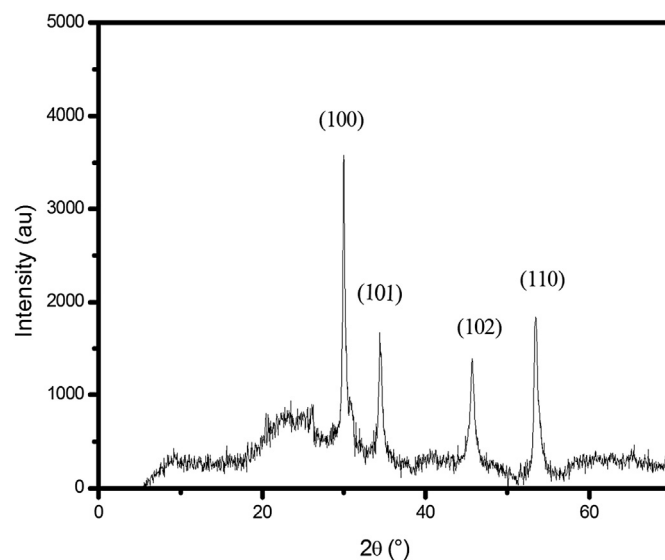


Fig. 1. XRD diagrams of NiS thin films.

Table 1
Values of d_{hkl} and $TC_{(hkl)}$ of prepared thin film.

$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	d	I_{max}	I_0	I/I_0	TC
29.997	(100)	2.98	3496	544	6.43	1.63
34.419	(101)	2.60	1580	405	3.90	0.99
45.705	(102)	1.98	1312	999	1.31	0.33
53.493	(110)	1.71	1756	425	4.13	1.05

following formula [8]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (3)$$

Where N is the reflection number, $I(hkl)$ and $I_0(hkl)$ were respectively the measured and standard intensities of (hkl) direction, while $I_0(hkl)$ was taken from the JCPDS data.

$TC_{(hkl)}$ calculated values of the NiS spray thin films are gathered in Table 1.

On the other hand, the grain size D values were estimated for all diffraction lines using Debye-Scherrer formula [16]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cos(\theta)} \quad (4)$$

where $k = 0.90$ is the Scherrer constant and $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ is the wavelength of $CuK\alpha$ radiation and where $\beta_{1/2}$ is the Full-width at half-maximum (FWHM) of designed peak and θ is the Bragg angle.

Similarly, the microstrain (ξ), which is an interesting structural parameter of NiS sprayed thin films, was calculated using the following relation [17]:

$$\xi = \frac{\beta_{1/2}}{4 \tan(\theta)} \quad (5)$$

The crystallites size and microstrain values are summarized in Table 2.

The dislocation density (δ) was estimated using the following equation:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (6)$$

The probability made of the texture coefficient is for a given orientation. It can be used to calculate the averages of crystallite size D and microstrain ξ and can thus outperform the Williamson and Hall relationship [18,19] using:

$$D = \frac{\sum TC_{(hkl)} \cdot D_{(hkl)}}{N} \quad (7)$$

$$\xi = \frac{\sum TC_{(hkl)} \cdot \xi_{(hkl)}}{N} \quad (8)$$

Then, the averages of crystallite size and microstrain are 18.5 nm and 6.07×10^{-3} , respectively.

Table 2
Grain size, microstrain and dislocation density values of NiS sprayed thin films.

$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	$\beta_{1/2}(^{\circ})$	$D_{hkl}(\text{nm})$	$\xi_{hkl}(\times 10^{-3})$	$\delta(10^{15} \text{ lines/m}^2)$
29.997	(100)	0.363	22.7	5.92	1.94
34.419	(101)	0.523	15.9	7.37	3.96
45.705	(102)	0.665	13.0	6.88	5.92
53.493	(110)	0.557	16.0	4.82	3.91

3.2. Atomic force microscopy (AFM) observations

Fig. 2 shows 2D and 3D AFM micrographs of NiS sprayed thin films. The root mean square roughness (R_q) value of sample is 54.7 nm. Two dimensional grain size of thin film was measured using nanoscale reading.

The average of the grain size is $D_g = 135 \text{ nm}$. Because of the size of crystallite is $D = 18.5 \text{ nm}$, we found that we had around $[D_g/D]^3 \approx 388$ crystallites by grain. It is found that the crystallite number in NiS is relatively high in comparison with other binary sulfides such as Sb_2S_3 prepared in the same condition [20]. This may be related to homogeneous state and the low roughness of such films which affect the optical, electrical conduction and magnetic properties.

3.3. Optical properties of the crystalline NiS thin films

Fig. 3 shows the optical reflectance (R) and transmittance (T) curves for the crystalline NiS thin films. The reflectance of NiS thin film increases with wavelength and reaches 40%. This phenomenon can be related to a metallic behavior, whereas the transmittance remains less than 20%, reflecting an absorbent character of NiS thin film material.

On the other hand, the absorption coefficient α of NiS thin films was calculated from the transmittance and the reflectance measurements, using the following expression [21]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (9)$$

Where d is the thickness.

The optical absorption edge was analyzed by the following equation [22]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^p \quad (10)$$

Where, B is a constant. E_g is the band-gap energy of the corresponding material, p is a number which has the values of 1/2 or 2 for direct and indirect transitions, respectively. In Fig. 4 we reported $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$.

It has been observed that the plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ is linear over a wide range of photon energies, indicating that is a direct transition. The intercept (extrapolation) of this plot (straight line) on the energy axis gives the energy band gap. It gives $E_g = 0.55 \text{ eV}$.

3.4. Opto-thermal investigation

The effective absorptivity $\hat{\alpha}$, as defined in precedent studies [23], is the mean normalized absorbance weighed by $I(\tilde{\lambda})_{AM1.5}$ the solar standard irradiance:

$$\hat{\alpha} = \frac{\int_0^1 I(\tilde{\lambda})_{AM1.5} \times \alpha(\tilde{\lambda}) d\tilde{\lambda}}{\int_0^1 I(\tilde{\lambda})_{AM1.5} d\tilde{\lambda}} \quad (11)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \in [\lambda_{min}, \lambda_{max}] \Leftrightarrow \tilde{\lambda} \in [0, 1] \\ \lambda_{min} = 300.0 \text{ nm} ; \lambda_{max} = 2500.0 \text{ nm} \end{array} \right.$$

where $I(\tilde{\lambda})_{AM1.5}$, $\tilde{\lambda}$ and $\alpha(\tilde{\lambda})$ are the Reference Solar Spectral Irradiance, the normalised wavelength and the normalized absorbance spectrum.

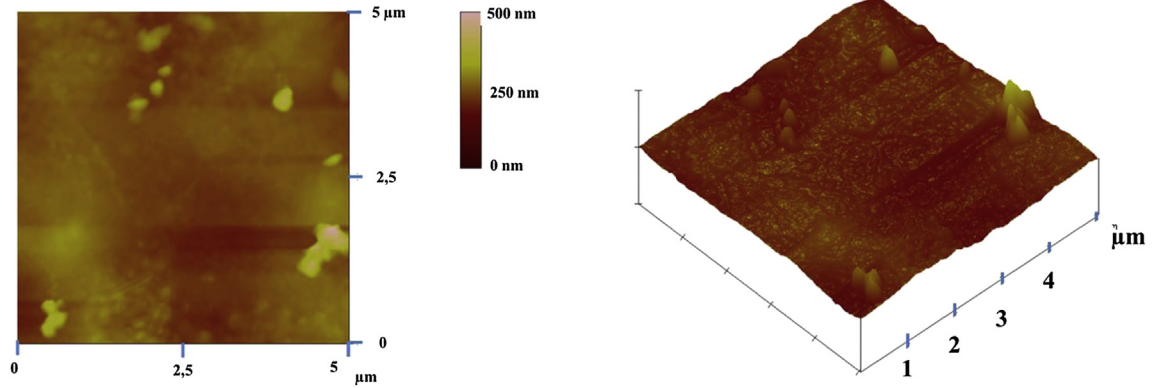


Fig. 2. D and 3D AFM micrographs of prepared Sb₂S₃ sprayed thin films.

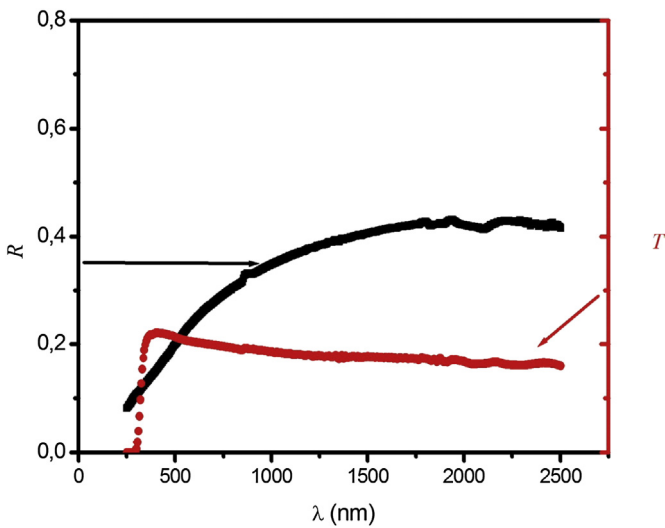


Fig. 3. Reflectance and transmittance of NiS thin films vs wavelength.

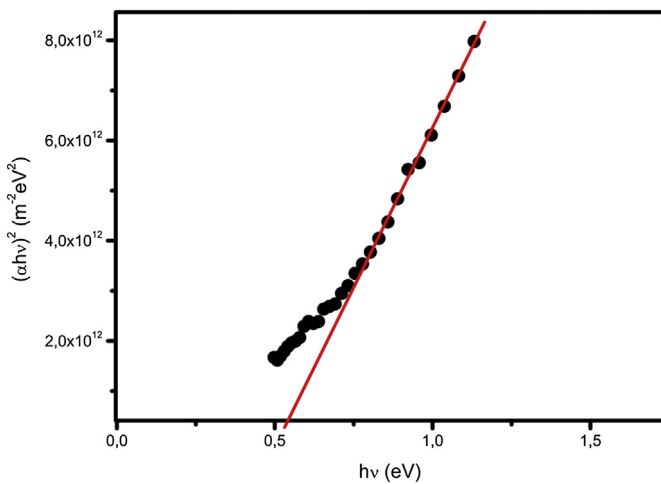


Fig. 4. $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ for NiS prepared thin films.

($\hat{\alpha}=2.49.10^6 \text{ m}^{-1}$) [24] and Sb₂S₃ ($\hat{\alpha} = 1.22.10^6 \text{ m}^{-1}$) [20]. This difference can be related to the low optical band gap of NiS compound.

3.5. Optical and dielectric constants

Fig. 5 and Fig. 6 show the spectral response variations of the refractive index n , the extinction coefficient k as well as the dielectric constants ϵ_1 and ϵ_2 in terms of the wavelength. The values of ϵ_1 and ϵ_2 are deduced from n and k according to well-known relations [25,26]:

$$\epsilon_1(\lambda) = n^2(\lambda) - k^2(\lambda) \tag{12}$$

$$\epsilon_2(\lambda) = 2n(\lambda) \cdot k(\lambda) \tag{13}$$

At first glance, it is noted that these optical parameters vary when the wavelength increases. n and ϵ_1 start to increase with λ and they reach maximum around 1800 nm, then they decrease. The values of k and ϵ_2 are so high indicating an absorbent behavior of this film increases notably with the wavelength.

In infrared region, ($\omega\tau \ll 1$ and $n^2 \gg k^2$) ϵ_1 and ϵ_2 can be expressed in terms of the wavelength as [26,27]:

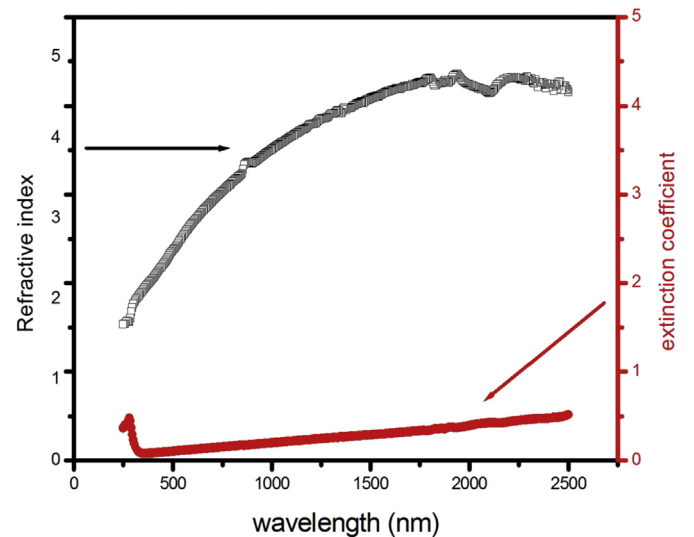


Fig. 5. The refractive index n and the extinction coefficient k of sprayed NiS thin films.

The value of the effective absorptivity $\hat{\alpha}$ of the studied thin film is $\hat{\alpha} = 2.77.10^6 \text{ m}^{-1}$. Such value is higher than those reported previously in our laboratory regarding binary sulfides like Ag₂S

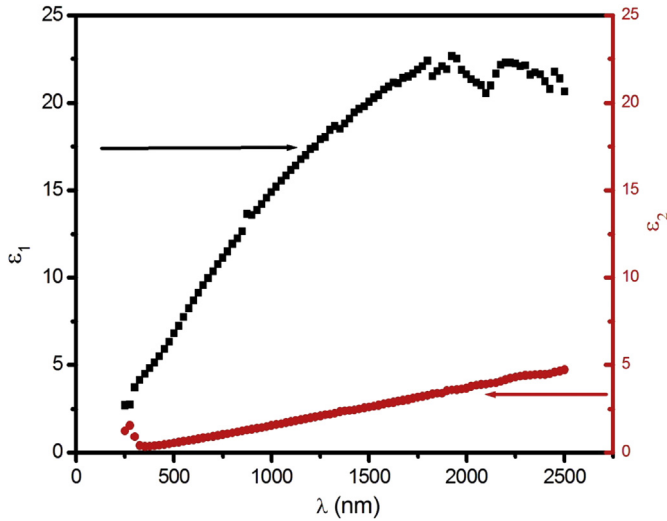


Fig. 6. The dielectric constants ϵ_1 and ϵ_2 of sprayed NiS thin films.

$$\epsilon_1(\lambda) = \epsilon_\infty - \frac{\epsilon_\infty \omega_p^2}{4\pi^2 c^2} \lambda^2 \quad (14)$$

$$\epsilon_2(\lambda) = \frac{\epsilon_\infty \omega_p^2}{4\pi^2 c^3 \tau} \lambda^3 \quad (15)$$

where τ is the relaxation time, ϵ_∞ is the high frequency limit of the dielectric constant and

ω_p is the plasma frequency given by [26,27]:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi^2 N e^2}{\epsilon_\infty m^*} \quad (16)$$

where N is charge carrier density and m^* is the effective mass of the charge carrier.

From Fig. 7 and Fig. 8 are given ϵ_1 as a function of ϵ_∞ and ϵ_2 versus ϵ_∞ .

Table 3 summarizes ϵ_∞ , ω_p , τ and N/m^* calculated values.

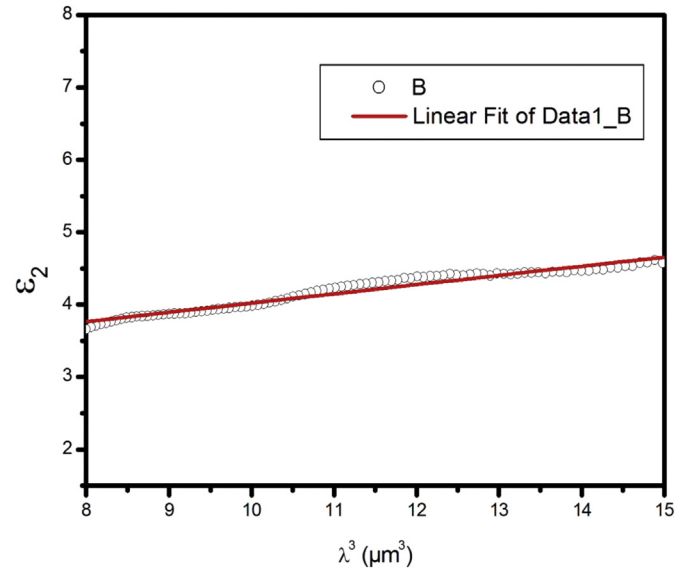


Fig. 8. ϵ_2 versus ϵ_∞ of NiS sprayed thin films.

Table 3

ϵ_∞ , ω_p , τ and N/m^* of NiS thin films.

ϵ_∞	$\omega_p(0.10^{14} \text{ rad S}^{-1})$	$\tau(0.10^{-14}\text{s})$	$N/m^*(0.1047\text{g}^{-1} \text{ cm}^{-3})$
28.03	4.80	4.48	5.67

3.6. Electrical study

3.6.1. Electrical conductivity

In Fig. 9, the conductivity is plotted as a function of the temperature. It is noted that the conductivity decreases with the temperature, which reflects the metallic behavior of nickel sulfide thin films. Assuming the metallic nature of the sample, the conductivity is written as:

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m^*} \quad (17)$$

where m^* is the effective mass of the electron in the material (it is

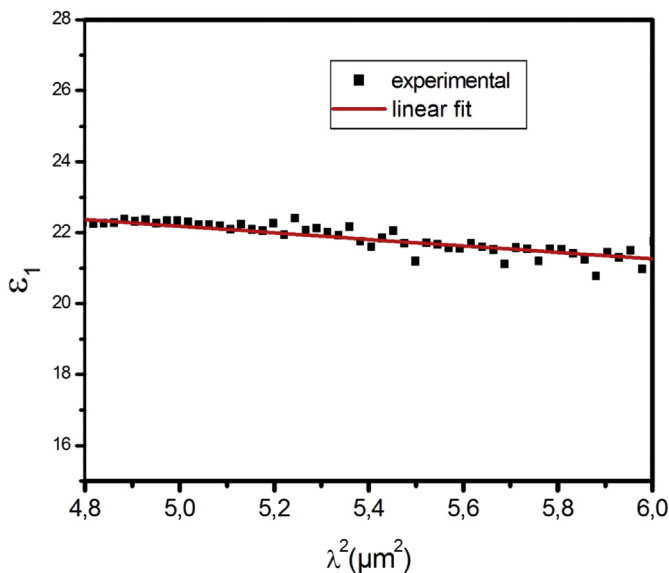


Fig. 7. ϵ_1 as a function of ϵ_∞ for NiS samples.

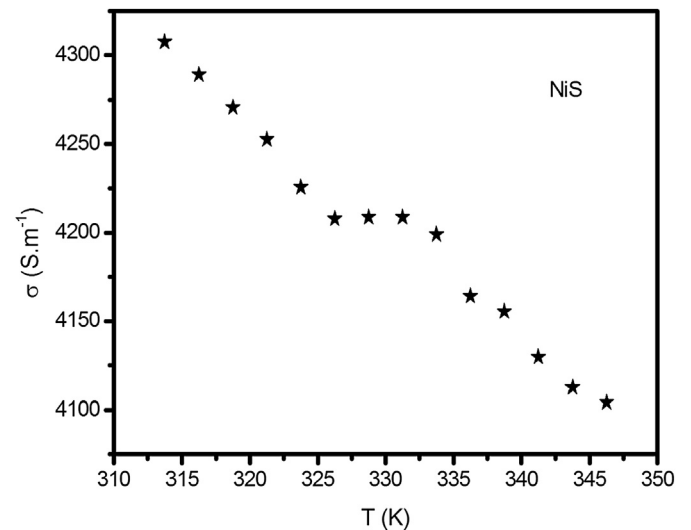


Fig. 9. Conductivity versus temperature of NiS samples.

equal to the mass of the free electron $m = 9.1 \cdot 10^{-31}$ kg, as with any metal, away from the edges of zones), n is the density of electrons and τ is the average time between two collisions of the electron with the structural defaults in the film.

3.6.2. 3.6.2 Hall Effect Study

Fig. 10 shows the variations of the Hall voltage in terms of the magnetic field applied to the sample, using a current intensity of 10.5 mA at the room temperature (24 °C). The Hall voltage U_H and the Hall coefficient R_H are expressed as follows:

$$\left\{ \begin{array}{l} U_H = -R_H \frac{IB}{d} \quad (18) \\ R_H = -\frac{1}{ne} \quad (19) \end{array} \right.$$

B , I and d are respectively the magnetic field, the current intensity and the thickness of NiS thin films.

From Fig. 10, the deduced value of R_H is $-1.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ which indicates an electronic conduction with a charge carrier density n equal to $4.46 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. This result is consistent with the conductivity measurements and confirms the metallic behavior of this compound.

Taking into account that there are two Ni atoms by unit cell and from lattice parameters, the density of atoms of Ni is $3.67 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. There is 0.12 electron/Ni atom. At 24 °C, the conductivity is $\sigma = 4.4 \cdot 10^2 \text{ S cm}^{-1}$, then the mobility of electron in layer is.

$\mu = R_H \sigma = 0.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Finally, relaxation time value is $\tau = 0.34 \cdot 10^{-15} \text{ s}$. This low value is related to the structural defaults such as dislocation and grain boundaries.

It is known that in generally, II-VI binary sulfides have semi-conductors behavior. Thus, for NiS material it is interesting to investigate a theoretical study based on the DFT method to understand and explain its metallic behavior.

4. Computational details

To strengthen the metallic behavior of nickel sulfide deduced from the experimental measurement, a theoretical study is adopted to understand better this special behavior of this II-VI compound. These calculations were performed using the scalar-relativistic FP-LAPW method [28,29] within DFT framework [30,31], as implemented in WIEN2K.

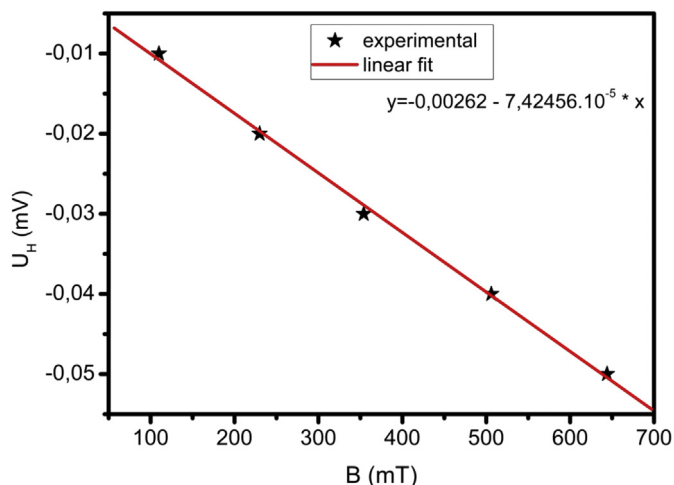


Fig. 10. Hall voltage vs magnetic field.

[32]. The exchange–correlation effects were taken into account in the generalized gradient approximation (GGA) according to the scheme of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [33] to solve the Kohn–Sham equations. The sphere radii used in this calculation were 2.0 and 1.8 *a.u.* for Ni and S, respectively. Within these spheres, the charge density and potential were expanded in terms of crystal harmonics up to angular momenta $L = 10$ and a plane wave expansion was used in the interstitial region. The $14 \times 14 \times 14$ Monkhorst–Pack meshes were used in the case of ground-state calculations. Well converged solutions were found for $R_{\text{cut}} K_{\text{max}} = 7$, where K_{max} is the plane wave cut-off and R_{cut} is the atomic sphere radii. Both the muffin-tin radius and the number of k -points were checked carefully to ensure the convergence.

4.1. Structural and elastic properties

First, we calculated the structural and elastic properties of hexagonal NiS using FP-LAPW method. The total energy is obtained as a function of volume and fitted to a Murnaghan equation of state [34] to obtain the equilibrium lattice constant, bulk modulus, and its pressure derivative. The results are summarized in Table 4, together with our experimental values. The calculated lattice parameters are in agreement with the experimental values obtained by XRD analysis. On the other hand, the cohesive energy shows that this structure is energetically stable.

Second, the elastic properties play an important part in providing valuable information about the binding characteristic between adjacent atomic planes. Anisotropic characters of binding and structural stability are usually defined by the elastic constants C_{ij} . Unfortunately, no theoretical or experimental data are yet available for comparison; these data may be beneficial to possible future investigation. As NiS has a hexagonal structure, the mechanical stability criteria are given by [35,36]:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{44} > 0 \quad (20) \\ C_{11} > |C_{12}| \quad (21) \\ (C_{11} + 2C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad (22) \end{array} \right.$$

The calculated elastic constants are $C_{11} = 164.550$ GPa, $C_{12} = 144.089$ GPa, $C_{13} = 98.216$ GPa, $C_{33} = 196.155$ GPa and $C_{44} = 8.458$ GPa.

These results confirm the mechanical stability criteria of NiS hexagonal crystals.

4.2. Electronic properties

The density of states and electronic band structure often provide sufficient information for a thorough characterization of the electronic properties of a material. The energy band structure, total and partial density of states (DOS) of NiS were calculated by FP-LAPW method.

Fig. 11 depicts the band structure along the main high-symmetry points of the Brillouin zone. Levels below 0 eV correspond to valence electronic states, while the levels above are associated with conduction states. It can be seen that the intersection of the bands with the Fermi level reveals clearly the metallic nature of NiS.

The total and partial density of states (DOS) are shown in Fig. 12. The Fermi level is at the zero of the energy scale. The DOS below Ni 3d and S 3p states are found to be strongly hybridized [37]. It is apparent that the electronic states near Fermi level mainly consist of Ni 3d and S 3p orbital. This confirms that NiS is a highly covalent

Table 4
equilibrium lattice constants, bulk modulus, pressure derivative and cohesive energy of NiS.

		a(Å)	c(Å)	c/a	B(GPa)	B'	E_{coh} (eV/cell)
Present work	Theoretical	3.458	5.325	1.540	138.185	3.675	9.318
	Experience	3.441	5.320	1.546	–	–	–
JCPDS[89-7141]		3.439	5.321	1.547	–	–	–

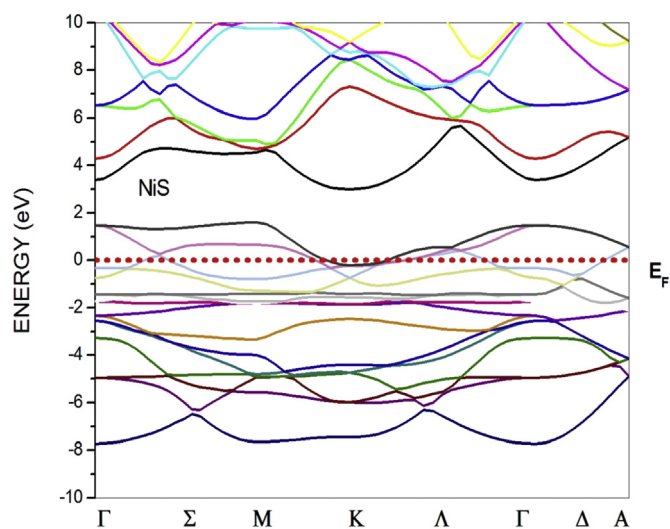


Fig. 11. Bande structure of millerite NiS along the high symmetry k-points directions in the first Brillouin zone. The zero of energy corresponds to the Fermi level.

pd metal. The results are in line with earlier experimental and theoretical studies [38–40]. This also suggests that the strong hybridization between Ni 3*d* and S 3*p* orbitals leads to a metallic behavior of NiS. The electronic density of states of NiS at the Fermi

level is of the order of 1,20 states/eV.

5. Conclusion

In this work, we have reported some physical properties related to NiS thin films prepared by the spray pyrolysis technique at 250 °C. The structural studies using X-ray diffraction analysis show the presence of well defined peaks of (100), (101), (102) and (110) orientations corresponding to hexagonal α -NiS phase with preferred orientation (100).

Optical properties of α -NiS were investigated through reflectance and transmittance spectra.

The optical band gap is around 0.5 eV and some of optical constants of this sulfide have been investigated. In the same line, DC conductivity study shows the metallic behavior. Moreover the Hall Effect measurements at 24 °C give a negative Hall coefficient (R_H) value which indicates an electronic conduction with charge carrier density of the order of $3.67 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ and mobility of electron around $0.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

On the other hand, the calculation framework in this study shows that the obtained structural parameters are in agreement with experiment and that the density of states of NiS confirms the metallic behavior. This result is very interesting since a low-cost and simple spray pyrolysis technique has been used to prepare such films and to open the way for possible valorization of the prepared films in many optoelectronic applications. Further studies are in progress to reach magnetic properties of nickel sulfide and

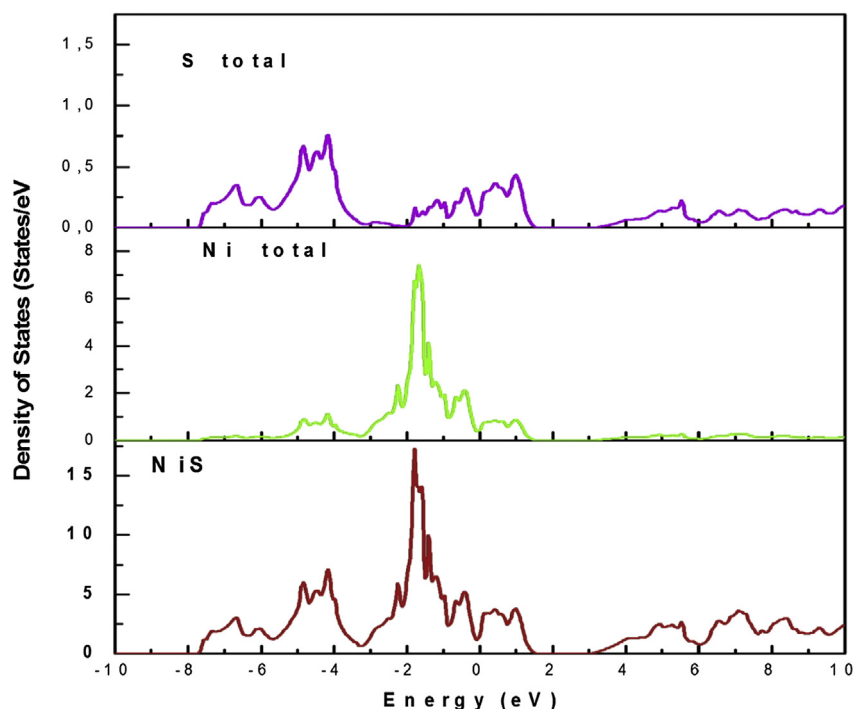


Fig. 12. Calculated partial density of states and total density of states of NiS.

open the way for possible application of this material in various sensitivity devices.

References

- [1] H. Ruan, Y. Li, H. Qiu, M. Wei, J. Alloys Comp. 588 (2014) 357.
- [2] X. Yan, X. Tong, L. Ma, Y. Tian, Y. Cai, C. Gong, M. Zhang, L. Liang, Mater. Lett. 124 (2014) 133.
- [3] H.J. Kim, D.J. Kim, S.S. Rao, A.D. Savariraj, K.S. Kyoung, M.K. Son, C.V.V.M. Gopi, K. Prabakar, Electrochim. Acta 127 (2014) 427.
- [4] S. Jana, N. Mukherjee, B. Chakraborty, B.C. Mitra, A. Mondal, Appl. Surf. Sci. 300 (2014) 154.
- [5] A. Nezamzadeh-Ejehieh, S. Moeinirad, Desalination 273 (2011) 248.
- [6] S. Saeed, K.S. Ahmed, N. Rashid, M.A. Malik, P. O'Brien, M. Akhtar, R. Hussain, T. Wong, Polyhedron 85 (2015) 267.
- [7] S.D. Sartale, C.D. Lokhande, Mater. Chem. Phys. 72 (2001) 101.
- [8] M.M. Uplane, S.H. Mujawar, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, A.C. Sonavane, P.S. Patil, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 9365.
- [9] P. O'Brien, J. Waters, Thin Solid Films 502 (2003) 431–432.
- [10] J.T. Sparks, T. Komoto, Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 752.
- [11] N.F. Mott, Phil. Mag. 20 (1969) 1.
- [12] B. Vodar, J. De Phys. Le Radium 17 (1956) 213.
- [13] N. Kumar, N. Raman, A. Sundresan, J. Solid State Chem. 208 (2013) 103.
- [14] A.U. Ubale, A.N. Bargal, Nano Sci. Nano Technol.: An Indian J. 5 (2011) 157.
- [15] A.U. Ubale, A.N. Bargal, Mater. Res. Bull. 46 (2011) 1000.
- [16] R. Tripathi, A. Kumar, C. Bharti, T.P. Sinha, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 676.
- [17] A. Boukhachem, B. Ouni, M. Karyaoui, A. Madani, R. Chtourou, M. Amlouk, Mater. Sci. Semicond. Process. 15 (2012) 282.
- [18] M.A. Mahdi, Z. Hassan, S.S. Ng, J.J. Hassan, S.K. Mohd Bakhori, Thin Solid Films 520 (2012) 3477.
- [19] A. Jagannatha Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, J.L. Rao, C. Shivakumara, B.M. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar, Mater. Chem. Phys. 133 (2012) 876.
- [20] R. Boughalmi, A. Boukhachem, M. Kahlaoui, H. Maghraoui, M. Amlouk, Mater. Sci. Semicond. Process. 26 (2014) 593.
- [21] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, Thin Solid Films 517 (2009) 5023.
- [22] J. Tauc, A. Menth, J. Non. Cristal. Solids. 8–10 (1972) 569.
- [23] S. Slama, M. Bouhaf, K.B. Ben Mahmoud, Int. J. Heat. Tech. 26 (2008) 141.
- [24] R. Boughalmi, A. Boukhachem, I. Gaied, K. Boubaker, M. Bouhaf, M. Amlouk, Mater. Sci. Semicond. Process. 16 (2013) 1584.
- [25] M. Sesha Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, B.S. Naidu, P.J. Reddy, Opt. Mater. 4 (1995) 787.
- [26] J.I. Pankove, in: Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall, New Jersey, 1971, p. 92.
- [27] A.K. Wolaton, T.S. Moss, Proc. R. Soc. A 81 (1963) 5091.
- [28] D.D. Koelling, B.N. Harmon, J. Phys. C. Solid State Phys. 10 (1977) 3107.
- [29] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [30] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [31] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien, Austria, 2008.
- [33] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [34] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1994) 244.
- [35] Zhi-jian Wu, Er-jun Zhao, Hong-ping Xiang, Xian-feng Hao, Xiao-juan Liu, Jian Meng, Phys. Rev. B 76 (2007) 054115.
- [36] J.P. Watt, L. Peselnick, J. Appl. Phys. 51 (1980) 1525.
- [37] Wei-Bing Zhang, Jie Li, Xin-Hai Liu, Bi-Yu Tang, Comp. Mat. Sci., 83.
- [38] S.R. Krishnakumar, N. Shanthi, D.D. Sarma, Phys. Rev. B 66 (2002) 115105.
- [39] J.-H. Wang, Z. Cheng, J.-L. Bredas, M. Liu, J. Chem. Phys. 127 (2007).
- [40] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, J. Phys. Condens. Matter 9 (1997) 11107.

RESUME

Les matériaux pérovskites font l'objet d'un intérêt grandissant ces dernières années pour leurs propriétés remarquables telles que la ferroélectricité et la piézoélectricité. Certains de ces oxydes sont conducteurs, mais la compréhension des mécanismes de conduction reste désormais un domaine de recherche intensif et nécessite des modèles théoriques adaptés à ce type de pérovskite. L'élément B peut donner naissance à des effets magnétiques non négligeables qui devraient susciter notre intérêt dans ce travail. Par ailleurs, certaines solutions solides de type $A_xA'_{1-x}BO_3$ où A $B_xB'_{1-x}O_3$ possèdent des propriétés nouvelles telles que le passage d'un état isolant à un état conducteur. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue un cadre théorique adéquat pour la compréhension des propriétés physiques de la majorité des matériaux inorganiques. Dans ce travail, nous avons utilisé la DFT pour étudier les propriétés structurales, élastiques, mécaniques, électroniques, thermal et magnétiques des pérovskites simples, doubles et en couche.

Mots clés:

Ab initio; DFT; Pérovskite; propriétés magnétiques; Propriétés électroniques; GGA; GGA+U; Doubles pérovskites; Solutions solides; Thermoélectriques.