

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTÈRE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ IBN KHALDOUN - TIARET
FACULTÉ DES SCIENCES DE LA MATIÈRE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE GÉNIE PHYSIQUE
LABORATOIRE DE SYNTHÈSE ET CATALYSE



THÈSE

Présentée par :

M^{elle} SANA Bakhta

En vue de l'obtention de diplôme de :

DOCTORAT (L.M.D)

Spécialité : Génie des Matériaux

THÈME

Etude des Propriétés Physiques des Pérovskites et Anti-Pérovskites à base de Fluor et d'Oxygène par les Méthodes du Premier Principe.

Soutenue le 06/02/2020 devant le Jury composé de :

Président	Mr. BELARBI El Habib	Professeur	Université de Tiaret
Examineur	Mr. GHAFfour Mohamed	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	Mr. SAHEL Djamel	MCA	Université de Laghouat
Examineur	Mr. BOUSMAHA Mohamed	MCA	Université de Tiaret
Invité	Mr. SAHLI Belgacem	MCA	Université de Tiaret
Directeur	Mr. BOUAFIA Hamza	MCA	Université de Tiaret
Co- Directeur	Mr. BOUAZA Amar	Professeur	Université de Tiaret

Année : 2019/2020

Remerciement

Un grand remerciement a **Allah** qui nous a donné la volonté, la puissance pour terminer ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à M. **Hamza BOUAFIA** Docteur au département des Sciences et de la Technologie de l'Université de Tiaret pour m'avoir fait confiance, et en tant que directeur de thèse, il m'a guidé et assisté tout au long de ces années jusqu'à la rédaction de cette thèse. Il m'a laissé une grande liberté en me faisant l'honneur de mettre mes propres empreintes. Ses suggestions et remarques ont amélioré la qualité de cette thèse.

Je veux remercier le Professeur **Amar BOUAZA**, Co-directeur de thèse, directeur du laboratoire de génie physique pour avoir acceptés de tenter l'aventure avec moi en co-directeur cette thèse.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et de juger ce travail, le Professeur **El-Habib BELARBI** de l'Université de Tiaret pour l'attention qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté de présider le jury, le Professeur **Mohamed GHAFfour** de l'Université de Mostaganem, le Docteur **Djamel SAHEL** de l'Université de Laghouat, le Docteur **Mohamed BOUSMAHA** de l'Université de Tiaret, et le Docteur **Belgacem SAHLI** de l'Université de Tiaret.

J'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres de notre équipe du laboratoire de Génie Physique et laboratoire de Synthèse et Catalyse de l'université de Tiaret, où ce travail a été réalisé.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de mes **parents** qui m'ont beaucoup aidé. Je les remercie infiniment.

Merci à tous ...

Dédicace

Je dédie ce travail :

À ma mère et mon père pour leurs affections et leur soutien

À tous les enseignants qui ont supervisé mon éducation à toutes les
étapes de mes études

À mes frères et à mes sœurs

À toute ma famille

À tous mes amis

Sommaire

CHAPITRE I : INTRODUCTION.

I. Introduction générale.....	1
Références Bibliographiques.....	6

CHAPITRE II : CADRE THEORIQUE ET METHODES DE CALCUL.

II-1-Contexte général des problèmes de DFT (1926 –1930)	7
II-1-1. Equation de Schrödinger (1926)	7
II-1-2. Approximation de Born-Oppenheimer 1927.....	8
II-1-3.Approximation de Hartree-Fock (1928-1930)	9
II-2-Fondamentaux du DFT.....	11
II-2-1. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)	11
II-2-2. Approche de Kohn-Sham (1965)	12
II-2-3.Résolution des équations de kohn-sham.....	14
II-3-Les Approximations d'échange-correlation de la DFT	17
II-3-1. Approximation de la densité locale (LDA)	17
II-3-2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	19
II-4-Les différentes implémentations de la DFT.....	19
II-5- Développement de la méthode de propagation des ondes planes.....	21
II-5-1. Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW)	21
II-5-2. Linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)	27

II-5-3. LAPW associée aux orbitales locales (LAPW+LO)	28
II-5-4. APW associée aux orbitales locales (APW+LO)	29
II-6- Méthode utilisée pour calculer les résultats de cette thèse	
(FP-LAPW)	29
II-7-Le code de calcul WIEN2k	30
Références Bibliographiques	33
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.	
III-1- Objectifs de la thèse	36
III-2- Les pérovskites ABX₃	37
III-2-1.La description	37
III-2-2.Le facteur de tolérance de Goldschmidt	38
III-3- Détails du calcul	40
III-4- Propriétés structurales	42
III-5-Propriétés élastiques et stabilité mécanique.....	49
III-6- Propriétés électroniques	63
III-7- Propriétés thermodynamiques	78
Références Bibliographiques	84
Conclusion Générale.....	89

LISTE DES FIGURES

- Figure I-1** : Structure cristalline des pérovskites ABO_34
- Figure II-1** : Diagramme pour la nième itération du traitement auto-cohérent (self-consistent) pour résoudre les équations de Hartree-Fock ou de Kohn- Sham.....16
- Figure II-2** : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total et (b) potentiel muffin-tin [7]20
- Figure II-3** : Division de la cellule unité en régions muffin tin et régions interstitielles (I).Le point noir est l'origine des axes du système.....25
- Figure II-4** : L'organigramme des programmes du code Wien2k.....32
- Figure III-1** : Représentation schématique de la Structure pérovskite ABX_3 avec les noms d'atomes correspondant à chaque position.....37
- Figure III-2** : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre du réseau pour les états non magnétique (NM), antiferromagnétique (AFM) et ferromagnétique (FM) de $BaMnO_3$ Perovskite.....45
- Figure III-3** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les pérovskites ABO_3 : [$BaSnO_3$, $CaTaO_3$ et $SrTiO_3$].....46
- Figure III-4** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les Fluoro-pérovskites ABF_3 : [$CsCaF_3$ et $CsSrF_3$]47
- Figure III-5** : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique D_1 , cubique D_2 et monoclinique D_3 pour le composé $BaMnO_3$ -Perovskite.....57
- Figure III-6** : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » pour les composés pérovskites de type ABO_3 [$BaSnO_3$, $CaTaO_3$ et $SrTiO_3$]58
- Figure III-7** : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » pour les composés fluoro-pérovskites ABF_3 [$CsCaF_3$ et $CsSrF_3$] 59

Figure III-8 : Structure de bande électronique de perovskite BaCmO₃ calculée par GGA et GGA+U	69
Figure III-9 : Structure de bande électronique des perovskites BaSnO₃ , CaTaO₃ et SrTiO₃	72
Figure III-10 : Structure de bande électronique des fluoro-pérovskites CsCaF₃ et CsSrF₃	73
Figure III-11 : La densité d'états partielle du BaCmO ₃	75
Figure III-12 : La densité d'états totale et partielle des composés pérovskites BaSnO ₃ , CaTaO₃ et SrTiO₃	76
Figure III-13 : La densité d'états totale et partielle des composé fluoro-pérovskites CsCaF₃ et CsSrF₃	77
Figure III-14 : La Variation du volume en fonction de la température à différente pression pour les composés pérovskites et fluoro-pérovskites	81
Figure III-15 : La variation du module de compressibilité en fonction de la température différente pression pour les composées pérovskites et fluoro-pérovskites	82
Figure III-16 : La variation de capacité spécifique C _v par rapport à la température à différentes pressions pour les composés pérovskites et fluoro-pérovskites	83

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau III-1 :** les valeurs du facteur de tolérance « t » obtenus pour les composés pérovskites étudiées.....**39**
- Tableau III-2 :** les valeurs des paramètres d'entrée « R_{MT} , K-Points, RK_{MAX} , L_{max} » pour les calculs des différentes propriétés physiques des pérovskites étudiées.....**41**
- Tableau III-3 :** Positions atomiques et configurations électroniques des pérovskites étudiées.....**42**
- Tableau III-4 :** les valeurs du paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa), sa pression dérivative B' et l'énergie de l'état fondamental E_0 (Ry) des pérovskites BaSnO₃, CaTaO₃, SrTiO₃ et CsCaF₃, CsSrF₃ comparés aux résultats expérimentales et théoriques disponibles.....**48**
- Tableau III-5 :** Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa) et module de compressibilité B_0 calculés pour les matériaux pérovskites ABX_3 comparées avec d'autres résultats.....**60**
- Tableau III-6 :** les valeurs du facteur d'anisotropie A , le modules de cisaillement G (GPa) , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G calculés par GGA et comparées par d'autres calculs.....**61**
- Tableau III-7 :** les valeurs de vitesses du son : transversale V_t , longitudinale V_l et moyenne V_m (en $m s^{-1}$) et la température de Debye de Θ_D (K) calculés pour nos matériaux.....**62**
- Tableau III-8 :** L'interaction d'hubbard calculée « U » (eV) et les paramètres d'échange « J » (eV) de Hund utilisant la DFT contrainte «cLDA» et approximation de phase aléatoire contrainte "cRPA" pour BaCmO₃-Perovskite.....**70**
- Tableau III-9 :** Moments magnétique totale et partielle calculés par GGA et GGA + U_{eff} pour perovskite BaCmO₃.....**70**
- Tableau III-10 :** Énergie de bande interdite (eV) et polarisation P de spin calculées par GGA et GGA + U_{eff} pour BaCmO₃-Perovskite.....**70**

Tableau III-11 : Energies de gap calculées par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ pour les composés BaSnO₃, SrTiO₃ et CsCaF₃, CsCaF₃.....**74**

CHAPITRE I :
INTRODUCTION
GENERALE

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 plusieurs technologies. Cette thèse de doctorat s'inscrit dans le domaine de la modélisation théorique à l'échelle atomique des propriétés des matériaux pérovskites de type ABX_3 ($X= O, F$).

Actuellement le nom pérovskite est employé communément pour nommer un groupe spécifique de matériaux ternaire de formule générale ABX_3 , où A dénote un cation de taille relativement grande et de charge basse comme les terres rares, les alcalinoterreux ou les métaux alcalins, B est un cation de petite taille, généralement un métal de transition, et X est plus souvent un anion simple comme l'oxygène, l'halogène, l'hydrogène et la fluorine.

Les composés ABX_3 ($X= O, F$) de structure pérovskite forment une famille de composés fascinants, qui sont déjà utilisés dans de nombreuses applications technologiques dans le domaine des capteurs et de l'électronique. Bien qu'ils présentent tous à haute température la même structure cubique simple, l'intérêt pour ces composés réside en grande partie dans les distorsions structurales qu'ils peuvent développer à basse température. Ces distorsions peuvent être : ferroélectrique (FE), ferromagnétique (FM), antiferroélectrique (AFE),... etc.

En faisant correspondre à ce développement technologique important, les cinquante dernières années sont accompagnées d'une révolution remarquable des méthodes de calcul dites *ab initio* qui ont la particularité de ne dépendre d'aucun paramètre ajustable expérimentalement, et à ne considérer que les caractéristiques fondamentales des matériaux étudiés, à savoir les positions atomiques, le numéro atomique,...etc. Ceci est nourri des progrès rapides des moyens de calculs mis à la disposition de la communauté scientifique. Bien que les résultats de calcul complètent normalement les informations obtenues par l'expérience, les méthodes *ab initio* peuvent dans certains cas prédire des phénomènes physiques ou chimiques liés à la structure cristalline non encore observés (tels que le changement de phase et la stabilité structurale, la nature conductrice, les fréquences de

vibration,...etc.). Elles sont aussi largement utilisées dans la conception de nouveaux matériaux.

En utilisant les méthodes *ab initio*, basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [1], les propriétés d'un système à plusieurs électrons peuvent être déterminées en utilisant des fonctionnelles, c'est-à-dire des fonctions d'une autre fonction, qui dans ce cas est la densité électronique spatialement dépendante. D'où la théorie fonctionnelle de densité dont le nom vient de l'utilisation des fonctionnelles de la densité électronique. Alors DFT est une approche universelle du problème des corps multiples à la mécanique quantique, où le système des électrons en interaction est mappé de manière unique sur un système efficace non-interactif qui a la même densité totale. Hohenberg et Kohn [2] ont montré que la densité électronique des états fondamentaux ρ (dans les atomes, les molécules ou les solides) définit uniquement l'énergie totale E . Cette énergie totale et la structure électronique sont les premiers pas dans la détermination de toutes sortes d'informations que l'on cherche à obtenir telles les propriétés physiques et chimiques d'un tel système.

La modélisation des propriétés de nombreux matériaux, dont les pérovskites ABX_3 ($X = F, O$), par la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP LAPW) est l'une des méthodes les plus performantes. Elle est incorporée dans le code WIEN2k qui est employé aujourd'hui dans le monde entier par plus de 500 groupes de chercheurs pour étudier les propriétés cristallines à l'échelle atomique. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe. Pour cela, nous allons utiliser cette méthode pour investiguer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des pérovskites cubiques $BaMnO_3$, $SrTiO_3$, $CaTaO_3$, $BaSnO_3$, $CsCaF_3$ et $CsSrF_3$.

Ces pérovskites ont été largement étudiées en raison de leurs applications technologiques potentielles en optoélectronique, cellules mémoires haute capacité, substrats,

électrodes catalytiques dans les piles à combustible, supraconducteurs à haute température et en spintronique. Les propriétés physiques uniques de ces composés tels que la supraconductivité à haute température, magnétorésistance colossale, la magnétorésistivité géante [3,4], la ferroélectricité, la piézoélectricité et la conductivité ionique les rendent significatives dans diverses applications technologiques avancées [5,6].

Parmi eux, le titanate de strontium SrTiO_3 qui a suscité beaucoup d'intérêt au cours des dernières décennies, car il a fait l'objet de plusieurs études pour les mécanismes [7,8]. Le SrTiO_3 est un des matériaux dont les propriétés physiques varient en fonction d'un stimulus externe, leur permettant ainsi de jouer un rôle actif dans divers systèmes.

Les oxydes SrTiO_3 et CaTaO_3 sont aussi utilisés comme substrats pour la croissance de couches minces de matériaux ferroélectriques, notamment pour l'élaboration de mémoires ferroélectriques (FERAM) à très grande capacité de stockage par unité de surface. L'intérêt pour CaTaO_3 étant beaucoup plus récent. Il a été constaté dans des études expérimentales, que la constante de réseau du composé était de 3,88 Å. Aussi, il a été observé que le groupe spatial du CaTaO_3 cubique est Pm-3m , alors que sa constante de réseau est supérieure de 1% à la constante de réseau de SrTiO_3 .

Le BaSnO_3 se comporte comme un semi-conducteur et est stable à températures élevées allant jusqu'à 1273 K [9,10]. Ce composé a trouvé de plus en plus d'applications dans la technologie des matériaux en tant que constituant d'une solution solide de pérovskite à compositions complexes. Aussi, les systèmes BaSnO_3 jouent un rôle très important dans la fabrication de condensateurs multicouches en céramique [11]. Il a été constaté que BaSnO_3 avait des potentialités prometteuses dans les applications photo-électrochimiques [12,13], car sa bande interdite (3.4 eV) est similaire à celle des meilleurs photo-catalyseurs à l'hydrogène connus : TiO_2 , SrTiO_3 , Zno ...etc.

La structure de pérovskite est adoptée par de nombreux oxydes qui ont la formule chimique ABO_3 . Elle est souvent cubique (**Figure I-1**), de groupe spatial $Pm-3m$ (groupe spatial n° 221 dans les tables cristallographiques internationales). De façon plus générale, la symétrie est imposée par la taille des cations A et B. Parmi les éléments pouvant intégrer le site A, on peut citer : Ca, Sr et Ba. Parmi ceux pouvant intégrer le site B, on peut mentionner Ti et Sn.

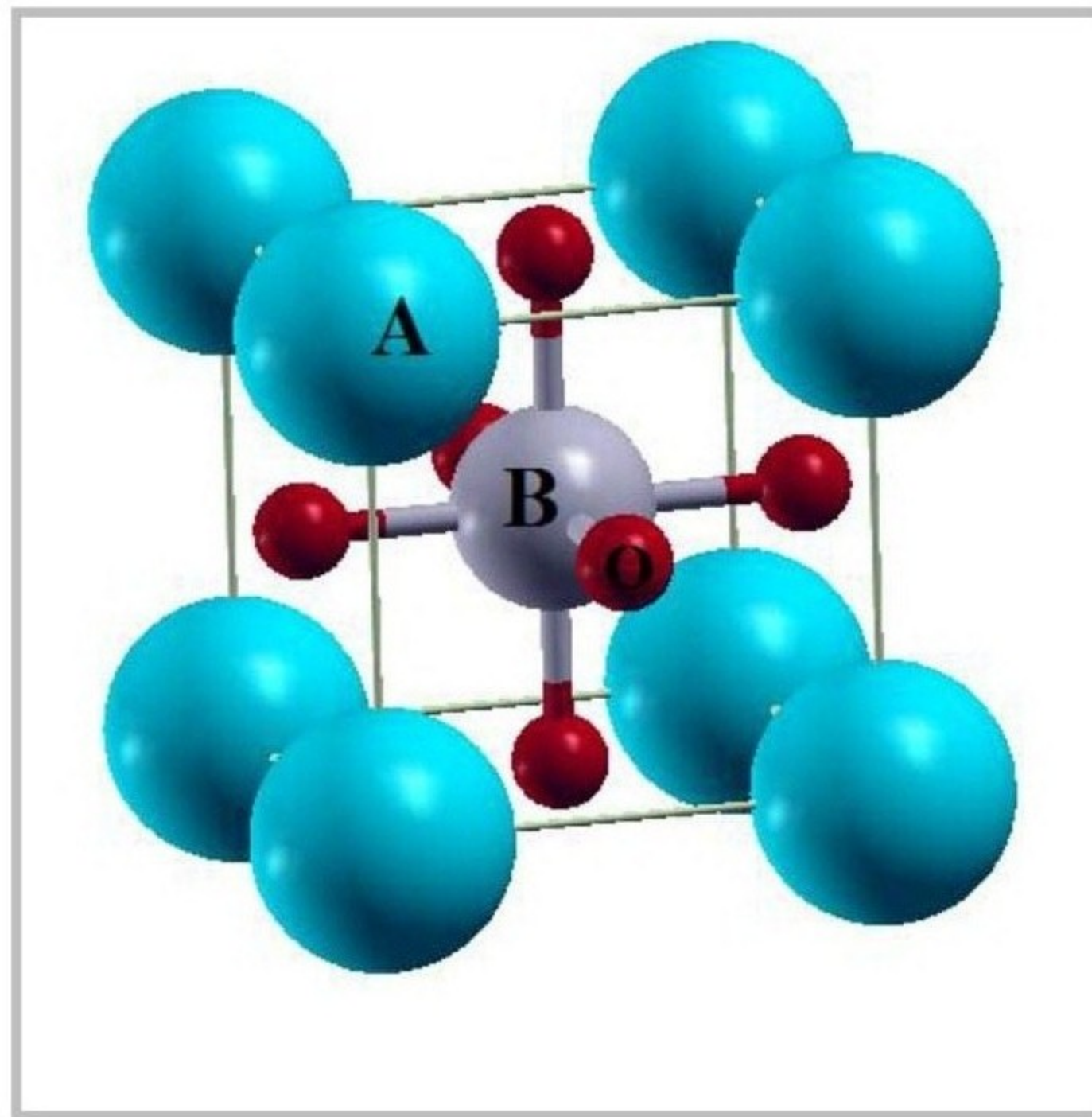


Figure I-1 : Structure cristalline des pérovskites ABO_3 .

Pour La structure des fluoro-pérovskites, ABF_3 est l'une des structures communes de la pérovskite. Les éléments A et B sont des métaux alcalino-terreux, respectivement, et F est du fluor, considéré comme l'élément électro-négatif le plus élevé. Les composés de fluoro-pérovskite ont de nombreuses applications en raison de leurs propriétés uniques de laser accordable, d'interactions champs-cristaux [14] ainsi que de comportements de transition de phase. Parmi ces composés, le fluorure de césium calcium $CsCaF_3$ qui cristallise dans une structure idéale de pérovskite cubique dans des conditions ambiantes où aucune transition

structurale n'a été observée [15,16]. Les CsXF_3 ($X = \text{Ca}$ et Sr) sont des matériaux légers et peuvent être utilisés pour illustrer l'écran de télévision couleur.

Cependant, les calculs théoriques utilisant les codes communs basés sur la théorie de la densité fonctionnelle mentionnée donnent des propriétés de matériau à température zéro uniquement, sans aucun effet thermique inclus. Par conséquent, il est nécessaire d'examiner les influences thermiques sur certaines propriétés macroscopiques de ces composés. L'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux est d'une importance capitale pour approfondir nos connaissances sur leurs comportements spécifiques lorsqu'ils sont soumis à des contraintes sévères telles que les environnements à haute pression et à haute température. Pour répondre à cet intérêt, dans ce travail, nous étudions les propriétés structurales et thermodynamiques à des pressions et des températures élevées, en utilisant des calculs selon les premiers principes combinés au modèle de Debye quasi-harmonique.

Etant passé en revue le chapitre I présentant une introduction générale, le présent manuscrit est organisé comme suit :

- Le Chapitre II présente les méthodes qui reposent sur certains nombres d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et les principes de la méthode des ondes planes augmentées alinéatisées (FP-LAPW).
- Le Chapitre III expose les principaux résultats trouvés.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Références Bibliographiques :

- [1] Günter P, Huignard J P, Photorefractive Materials and Their Applications 2 (Springer Series in Optical Sciences **114**, 2007).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136B (1964) 864–871.
- [3] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura, Nature 380 (1996) 141.
- [4] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A.D.Moral, Z. Arnold, Nature 386 (1997) 256.
- [5] Z. Ali, I. Ahmad, I. Khan, B. Amin, Intermetallics 31 (2012) 287.
- [6] Z. Ali, M. Shafiq, S.J. Asadabadi, H.A. Rahnamaye Aliabad, I. Khan, I. Ahmad, Comput.Mater. Sci. 81 (2014) 141.
- [7] E.Z.Fermi,Z.Phys.48,73(1928).
- [8] W.Kohn,L.J.Sham, Phys.Rev.140,A11335(1956).
- [9] M.G. Smith, J.B. Goodenough, A. Manthiram, R.D. Taylor, W. Peng, C.W. Kimbal,J. Solid Chem. 98 (1992) 181.
- [10] B. Ostrick, M. Fleischer, U. Lampe, H. Meixner, Sens. Actuators, B 44 (1997) 601.
- [11] M. Licheron, G. Jouan, E. Husson, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 1453.
- [12] P.H. Borse, J.S. Lee, J. Appl. Phys. 100 (2006) 124915.
- [13] Y. Yuan, J. Lv, X. Jiang, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 094107.
- [14] J.M.Garcia –Lastra, J.Y. Buzaré, M.T.Barriuso, J.A. Aramburu, M.Moreno, phys. Rev.B75,155101(2007).
- [15] J. Julliard, J. Nouet, Rev. Phys. Appl. 10 (1975) 325.
- [16] R.R. Daniels, G. Margaritondo, R.A. Heaton, C.C. Lin, Phys. Rev. B 27 (1983)3878.

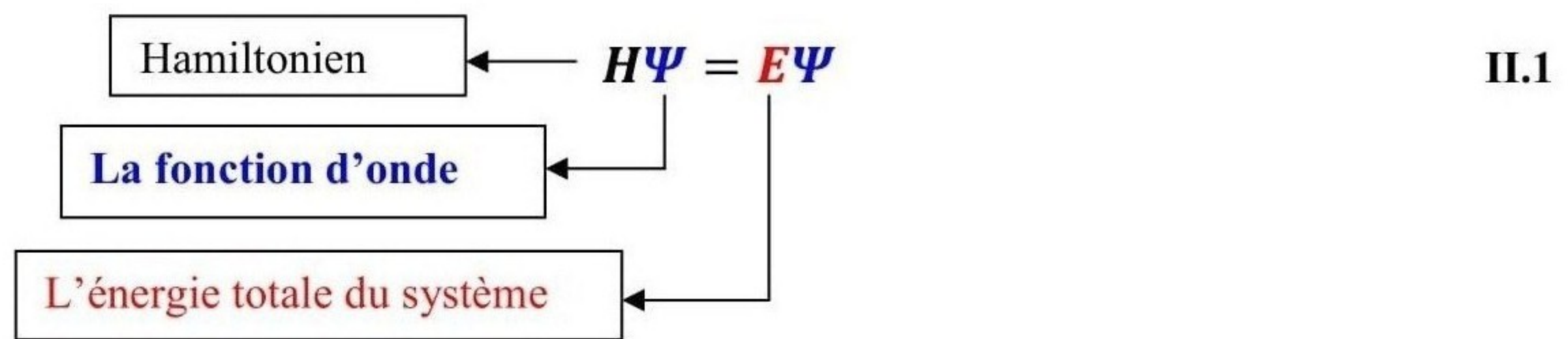
CHAPITRE II :
CADRE
THEORIQUE
ET METHODES
DE CALCUL

II-1-Contexte général des problèmes de DFT (1926 – 1930) :

Cette partie décrit le problème quantitatif des électrons N étudiés et présente certains aspects de l'approche de la théorie de la densité fonctionnelle.

II-1-1. Equation de Schrödinger (1926) :

L'équation de Schrödinger est le point de départ de toutes les études quantitatives du système quantique des cristaux. Le système de particules (ions + électrons) interagissant avec l'équation de Schrödinger indépendante du temps est décrit comme suit :



◆ L'hamiltonien total du système est composé de l'énergie cinétique de chaque particule et l'énergie d'interaction entre eux en l'absence d'espace extérieur, il s'écrit :

$$H = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \tag{II.2}$$

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_I^2) + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{II.3}$$

Avec :

T_e : l'énergie cinétique des électrons.

T_n : l'énergie cinétique des noyaux.

V_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

V_{n-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_I^2) + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi = E \Psi \quad \text{II.4}$$

La résolution de cette équation constitue un problème à N corps et demeure impossible sans approximations.

II-1-2. Approximation de Born-Oppenheimer (1927) :

Born et Oppenheimer ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons parce que les masses des noyaux sont très lourdes comparées aux masses des électrons. Dans cette approximation, si l'on considère que les noyaux sont fixes, le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n = 0$), et celui décrivant l'interaction électrostatique entre les noyaux devient une constante évaluée simplement pour une géométrie donnée ($V_{n-n} = \text{Cste}$) et donc n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. En outre, le terme décrivant le potentiel d'interaction électrons-noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions nucléaires ($V_{e-n} = V_{\text{ext}}$). L'Hamiltonien résultant de cette approximation n'est constitué alors que par des contributions de type électroniques ; mono-électronique pour T_e et V_{e-n} , et biélectronique pour V_{e-e} , et par conséquent il se nomme l'Hamiltonien électronique, H_e et définit par :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{n-n} \quad \text{II.5}$$

On peut donc écrire une équation de Schrödinger relative aux électrons :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad \text{II.6}$$

Le problème de N électrons devient, ainsi plus simple, mais reste encore impossible à résoudre. D'autres approximations sont nécessaires.

II-1-3. Approximation de Hartree-Fock (1928-1930) :

- L'approximation de Hartree (1928) [1] est basée sur le modèle à électrons indépendants, c'est-à-dire que chaque électron se déplace seul dans le champ moyen généré par les noyaux et d'autres électrons, c'est-à-dire que notre problème passe d'un grand nombre d'électrons à un seul électron, donc :

$$H = \sum_i H_i \quad \text{II.7}$$

Alors que :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad \text{II.8}$$

Où :

$$U_i(r_i) = - \sum_K \frac{z_K e^2}{4\pi |r_i - R_K|} \quad \text{Représente le potentiel de l'électron } i \text{ dans le champ des noyaux } K.$$

$$V_i(r_i) = - \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad \text{Représente le potentiel effectif de Hartree.}$$

Donc la fonction d'onde électronique du système est alors le produit direct des fonctions d'ondes mono-électroniques $\varphi_i(r_i)$:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(r_i) \quad \text{II.9}$$

L'énergie totale du système est décrite comme la somme des énergies approuvées pour chaque cas électronique :

$$E = \sum_i \varepsilon_i \quad \text{II.10}$$

L'équation de Schrodinger pour les électrons devient :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \varphi_i(r_i) = \varepsilon_i \varphi_i(r_i) \quad \text{II.11}$$

- En 1930, Fock [2] a montré, que les équations de Hartree négligent un terme très important. C'est le terme d'échange dû à la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale qui doit se mettre par construction sous forme d'un déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1\sigma_1) & \Psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \Psi_1(r_N\sigma_N) \\ \Psi_2(r_1\sigma_1) & \Psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \Psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(r_1\sigma_1) & \Psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \Psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad \text{II.12}$$

Où \mathbf{r} et σ sont les variables d'espace et de spin, respectivement.

Ecrire sous cette nouvelle forme, la fonction d'onde électronique totale est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r) + V_x(r) + V_H(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad \text{II.13}$$

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

$$V_x(r)\varphi_i(r) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int dr' \frac{\varphi_j^*(r')\varphi_i(r)}{|r-r'|} \varphi_j(r) \quad \text{II.14}$$

Les équations de Hartree-Fock constituent un système d'équations intégral-différentielles couplées et ne peuvent être résolues que de manière auto-cohérente. Cette méthode consiste à débiter avec un jeu de spin-orbitales d'essai $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{N_e}$ dans les équations de Hartree-Fock. Ce qui nous donne un nouveau jeu de spin-orbitales, avec lesquelles nous répétons le même processus jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par les électrons ne varie plus, à une précision près, fixée par l'opérateur.

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

II-2-Fondamentaux du DFT :

L'idée principale de la DFT est de décrire un système d'électrons en interaction à travers sa densité et non pas à travers la fonction d'onde de chaque électron. Dans la DFT, les états des n électrons du système sont déterminés en appliquant le principe variationnel à une fonctionnelle, c.-à-d. une fonction d'une autre fonction, la première étant l'énergie totale et la deuxième la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Donc l'énergie totale du système électronique est écrite comme suit :

$$E = E(\rho) \quad \text{II.15}$$

Cette théorie a été développée en deux étapes, en 1964 et 1965, respectivement par Hohenberg, Kohn et Sham. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système.

II-2-1. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964) :

L'approche de Hohenberg et Kohn, vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ où l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{II.16}$$

Le principe fondateur de la DFT se résume en deux théorèmes, introduit en premier temps par Hohenberg et Kohn [3] qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels V_{ext} et celui des densités minimisant de l'équation (II.16), se basant sur les points suivants :

- a)** L'énergie totale de l'état fondamental d'un système à électrons interagissant, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{int}}[\rho] + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) d^3r$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3 r \quad \text{II.17}$$

- b)** En conséquence, obtenir la densité $\rho_0(\mathbf{r})$ minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien (I.16) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Principe établi dans le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{II.18}$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système ($3 N_e$ dimensions dans l'espace de Hilbert) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui par conséquent devient la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules $\int \rho(\vec{r}) d^3 r = N_e$, à ce stade la DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$.

II-2-2. Approche de Kohn-Sham 1965 :

En 1965, Kohn et sham [4] ont développé une approche (basée sur la DFT) dans laquelle ils ramènent le système réel composé de N électrons interagissant à un système fictif de N électrons indépendants de même densité électronique que le système réel. En effet, l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, pour un système sans interaction sont connues.

Pour le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.19}$$

Où :

$T_0[\rho(\vec{r})] \rightarrow$ L'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction.

$E_H[\rho(\vec{r})] \rightarrow$ Le terme de Hartree.

$E_{XC}[\rho(\vec{r})] \rightarrow$ Le terme qui comprend les effets de l'échange et corrélation

$V_{ext}[\rho(\vec{r})] \rightarrow$ L'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger « mono électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. Les équations de Kohn et Sham sont les suivantes :

- La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.20}$$

Où le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{II.21}$$

- La seconde équation utilise le potentiel V_{eff} estimé dans les N équations de Schrödinger afin d'obtenir les φ_i :

$$H_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad i=1,\dots,N \quad \text{II.22}$$

- La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde φ_i obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{II.23}$$

Vu leur interdépendance, ces trois équations doivent être résolues de manière auto-cohérente. En débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel V_{eff} est obtenu pour lequel l'équation (I.19) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce

processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

II-2-3. Résolution des équations de kohn-sham :

Les équations de Hartree-Fock et Kohn-Sham étant similaires, les mêmes techniques mathématiques peuvent être utilisées pour trouver leurs solutions. Dans ce cas, on peut mettre les orbitales de Kohn-Sham sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad \text{II.24}$$

Où $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients du développement. La solution de l'équation de Kohn-Sham est obtenue en trouvant les coefficients C_{ij} qui optimisent l'énergie. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad \text{II.25}$$

H: hamiltonien de Kohn-Sham.

S : matrice de recouvrement (chevauchement).

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{out}(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{II.26}$$

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad \text{II.27}$$

Où i est le numéro de l'itération et α un coefficient ou paramètre de mélange. Les fonctions d'ondes $\varphi_{i(\vec{r})}$ connues sous le nom d'orbitales de Kohn-Sham. Comme mentionné ci-dessus, Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la [figure II-1](#).

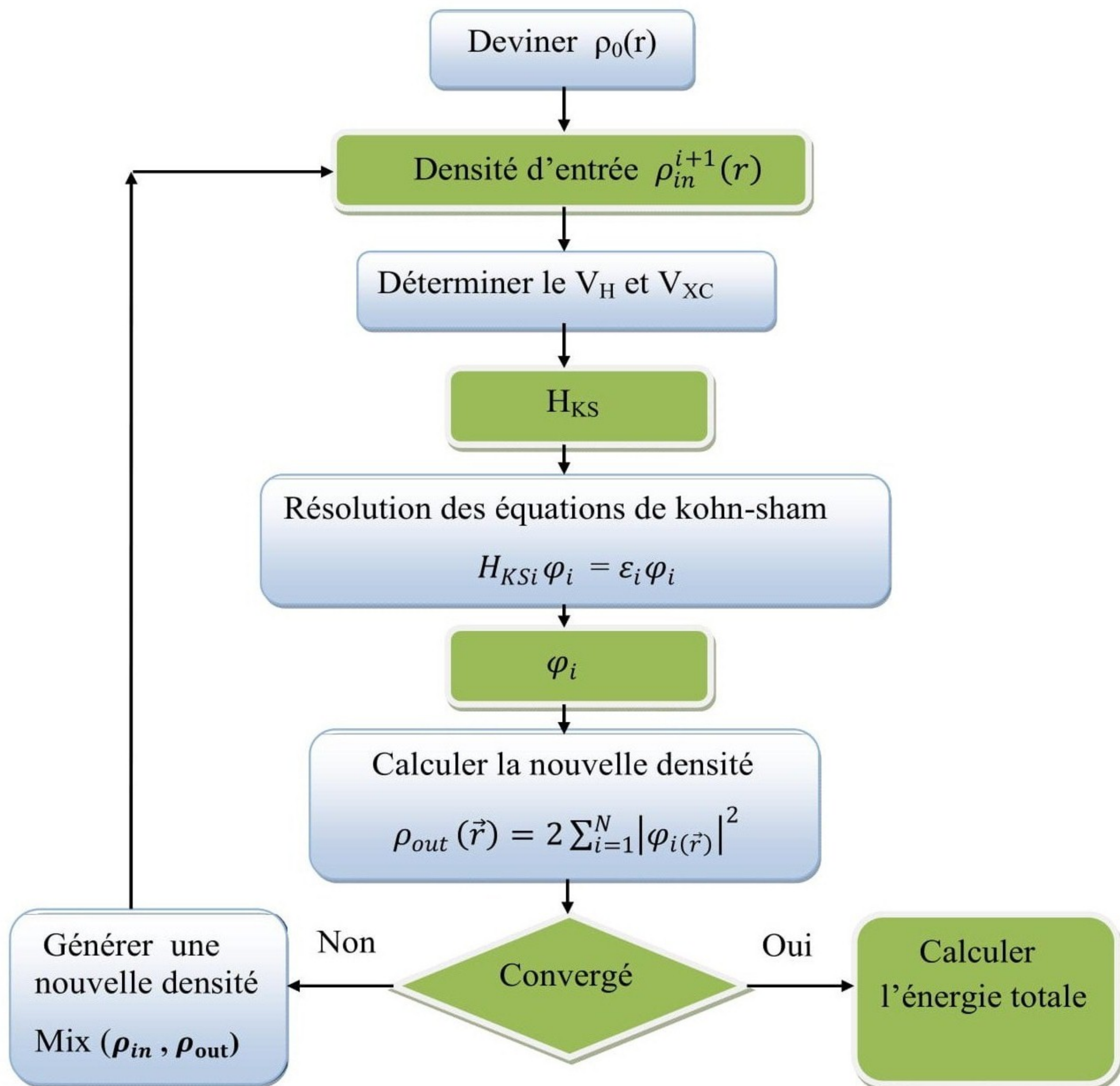


Figure II-1 : Diagramme pour la nième itération du traitement auto-cohérent (self-consistent) pour résoudre les équations de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham.

II-3-Les Approximations d'échange-corrlation de la DFT :

Cette section est destinée à expliciter davantage les propriétés d'espace d'échange-corrélation. Alors, l'approche de Kohn-Sham a permis de séparer les contributions à longue portée d'origine Coulombienne des autres effets. Il est donc raisonnable d'espérer pouvoir écrire $E_{XC}[\rho]$ comme une fonctionnelle quasi- locale de la densité et introduire une énergie par électron $\epsilon_{XC}([\rho], \mathbf{r})$ définie par :

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}([\rho], \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{II.28}$$

Cette fonctionnelle est qualifiée de locale, parce que l'énergie par particule $\epsilon_{XC}([\rho], \mathbf{r})$ ne dépend que de la densité dans un voisinage de \mathbf{r} , ce qui permettra d'appliquer diverses approximations qui montrent que l'énergie d'échange corrélation est essentiellement une énergie coulombienne qui ne distingue pas les particules de spins différents, de sorte que seule la densité totale intervient dans l'intégrale. L'information sur les spins est incorporée dans $\epsilon_{XC}([\rho], \mathbf{r})$. Alor il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations qui sont LDA et GGA.

II-3-1. Approximation de la densité locale (LDA) :

Donc L'approximation la plus utilisée en physique est l'approximation de la densité locale (LDA) dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}([\rho(\vec{r})], \vec{r}) d\mathbf{r} \quad \text{II.29}$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.30}$$

$$E_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.}$$

Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA ou S désigne le spin électronique :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) dr \quad \text{II.31}$$

$\epsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$[-\nabla^2 + V_{eff}^{\uparrow}(r) - \epsilon_i^{\uparrow}] \varphi_i(r) = 0 \quad \text{II.32}$$

$$[-\nabla^2 + V_{eff}^{\downarrow}(r) - \epsilon_i^{\downarrow}] \varphi_i(r) = 0 \quad \text{II.33}$$

Dans les équations (II.32) et (II.33) le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution «échange-corrélation». On écrit alors $V_{eff}^{(\uparrow, \downarrow)}(r)$:

$$V_{eff}^{\uparrow}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{XC}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^{\uparrow}(r)} \quad \text{II.34}$$

$$V_{eff}^{\downarrow}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{XC}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^{\downarrow}(r)} \quad \text{II.35}$$

On peut ensuite définir l'aimantation \mathbf{M} en tout point \mathbf{r} de l'espace qui est donnée par la différence entre les densités de spin up et de spin down :

$$M(r) = \rho_{\downarrow}(r) - \rho_{\uparrow}(r) \quad \text{II.36}$$

De par la définition du potentiel d'échange-corrélation, la L(S) DA décrit bien les systèmes physiques dont la densité électronique varie peu comme dans le cas des métaux alcalins mais donne des résultats moins convaincants pour les isolants et les semi-conducteurs. L'application de la LDA à ces systèmes conduit à une sous-estimation de la valeur de la bande interdite, ce qui est un défaut bien connu de la LDA [5,6]. Les systèmes où la L(S) DA est particulièrement insuffisante sont les systèmes à électrons fortement corrélés.

II-3-2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\nabla\rho(\vec{r})$ sont introduits afin de rendre compte du non homogénéité de la densité électronique réelle :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) dr \quad \text{II.37}$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_C^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad \text{II.38}$$

Par conséquent, l'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec de fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement. Mais récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées afin de mieux décrire les interactions à plus longue distance.

II-4-Les différentes implémentations de la DFT :

Le modèle DFT permet la création de différentes méthodes de calcul des propriétés des matériaux, en utilisant différents types de simulation. Donc quelle que soit la méthode utilisée, leur point commun est la résolution de manière autocohérente des équations de Kohn et Sham.

Nous avons obtenu de la première partie la façon de créer le terme échange et corrélation selon les approximations précédemment décrites (LDA, GGA). Il reste à définir la partie restante du potentiel effectif du système. Sachant qu'il est possible de traiter séparément les états électroniques de valence et ceux de cœur, plusieurs choix sont possibles. On distingue ainsi deux catégories de potentiels :

- Un potentiel tout électron peut être total (FP : Full Potential), dans le sens où il contient tous les électrons du système sans la moindre approximation, ou de type Muffin-Tin

(MF), lorsqu'on suppose que le potentiel est sphérique dans chaque atome du cristal et constant dans la région entre ces sphères (Figure II-2).

- Un pseudopotentiel, seuls les électrons de valence seront traités explicitement lors du calcul, les autres états de cœur étant figés à l'intérieur d'un potentiel constant.

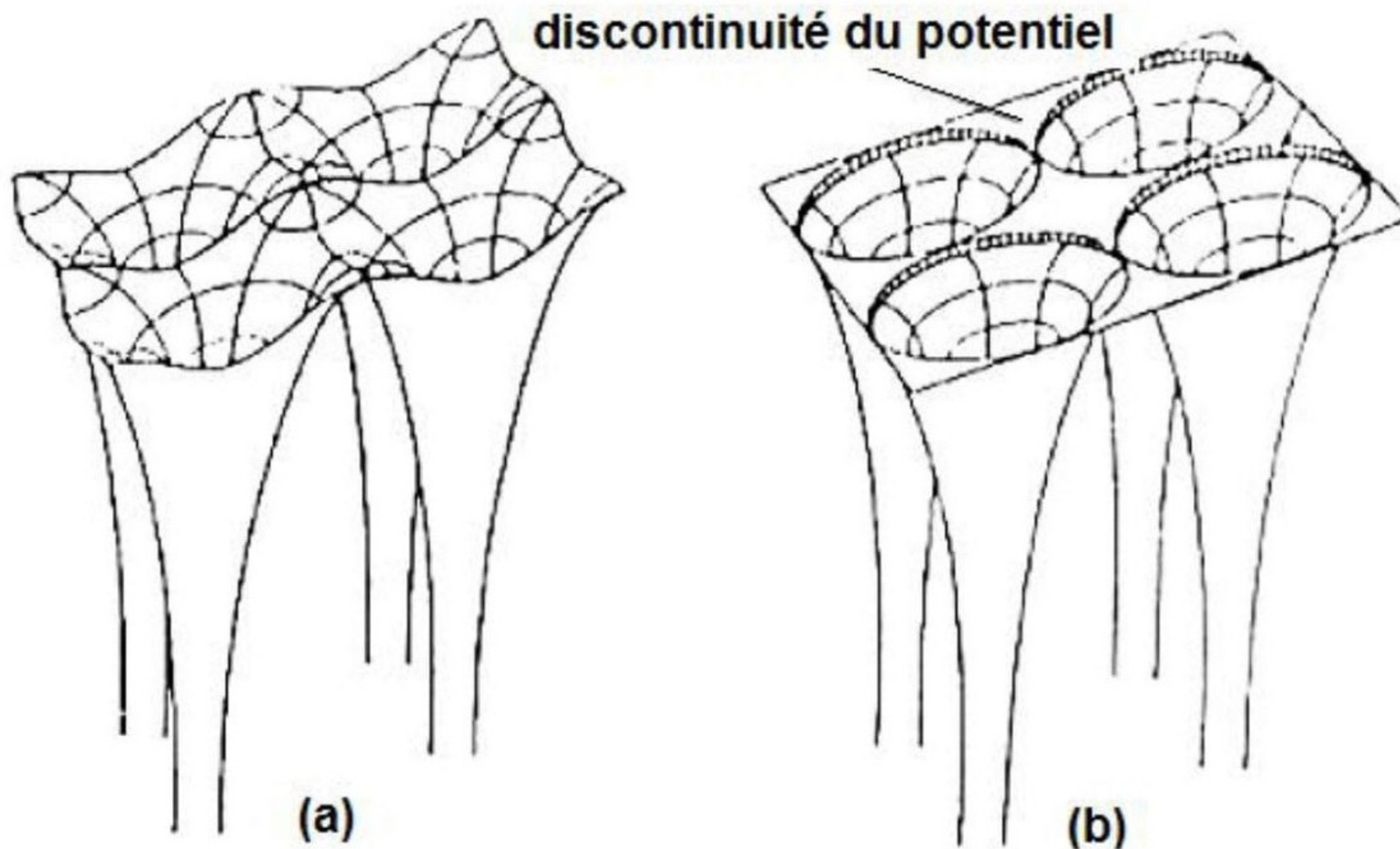


Figure II-2 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total et (b) potentiel muffin-tin [7].

La sélection de la base des fonctions d'onde à calculer est nécessaire car elle détermine l'efficacité du calcul en fonction des propriétés que l'on souhaite étudier. Comme mentionné précédemment, pour le choix d'un potentiel, on distingue deux grandes classes de méthodes au sein de la DFT : les méthodes tout électron et les approches pseudopotentiels. Parmi les méthodes tout électron, nous présenterons celle des ondes planes (PW : Plane Waves) et des ondes plane augmentées (APW : Augmented Plane Waves) puis décrivons la méthode des ondes planes linéarisées augmentées (LAPW) et la méthode (LAPW + LO) et enfin la méthode (APW + LO) .

II-5-Développement de la méthode de propagation des ondes planes:**II-5-1. Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW) :****➤ Ondes planes (PW) :**

Une onde plane est une onde périodique appartenant à l'espace réel, sa périodicité étant définie par tout vecteur d'onde \vec{G} de l'espace réciproque.

$$f(\vec{r}) = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad \text{II.39}$$

Le choix d'une base constituée d'ondes planes peut s'avérer judicieux, en majeure partie grâce à la simplicité de ces fonctions, qui ne nécessitent aucune supposition sur la forme de la fonction d'onde finale. En effet, selon le théorème de Bloch [8], la périodicité des fonctions d'ondes du système est déterminée par la périodicité du réseau cristallin. Les fonctions d'ondes de Bloch s'écrivent naturellement, sous la forme d'une somme de PW, telle que :

$$\varphi_n(k, r) = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_G C_n(k, G) e^{i(K+G)r} \quad n=1, 2, 3, \dots, N_e \quad \text{II.40}$$

Avec \mathbf{G} représentant les vecteurs du réseau réciproque, \mathbf{k} les vecteurs d'onde appartenant à la première zone de Brillouin, \mathbf{n} l'index de bande et Ω le volume du système. Au niveau numérique, la périodicité du système réel est prise en compte par l'utilisation conjointe d'une cellule unité de simulation (super-cellule) et des conditions aux bords périodiques.

En pratique, le nombre d'ondes planes N_{pw} peut être obtenu en principe à partir du nombre de vecteurs G et k ; Il est déterminé par le biais d'une énergie de coupure (cutoff

energy) E_{cut} , qui représente l'énergie cinétique maximale prise en compte dans les calculs, on obtient donc [9] :

$$N_{PW} \approx N_K \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad \text{II.41}$$

Où N_K est le nombre de vecteurs k avec lesquels la zone de Brillouin est échantillonnée, et Ω est le volume de la cellule de simulation.

Avec l'énergie de coupure donnée par rapport à un vecteur de l'espace réciproque noté K_{max} par l'expression suivante [10] :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \quad \text{II.42}$$

En unités atomiques, l'énergie de coupure (en Rydberg) des fonctions d'onde dans les sphères(S) s'écrit :

$$E_{cut} = \frac{K_{max}^2}{2} \quad \text{II.43}$$

Nous allons donc distinguer la fonction d'onde selon l'énergie des électrons qu'elle représente.

A. Fonctions d'onde des électrons du cœur :

Les électrons du cœur ont, dans l'atome, une extension r_i faible devant la distance entre plus proches voisins dans le cristal d . Pour $r < r_i$ le potentiel du cristal a la même variation que le potentiel atomique V_λ de sorte que la fonction d'onde a le même comportement que la fonction d'onde atomique, tandis que son énergie est déplacée de δE_{n1} par rapport à sa valeur dans l'état atomique : δE_{n1} , dû aux potentiels V_λ ($\lambda \neq 0$), est souvent très important (0,5-1 Rd) surtout dans les cristaux ioniques (potentiel de Madelung) [11]. Pour tenir compte des conditions aux limites la fonction d'onde est approchée

par une combinaison linéaire appropriée de telles orbitales (CLOA) la largeur Δ_i de la bande ainsi formée étant très petite pour des états très profonds ($r_i \ll d ; \Delta_i \ll \delta E_{n1}$). Notons que, pour ces états profonds, les corrélations sont importantes et que la notion même de bande est sujette à caution [12] en l'absence d'un calcul précisant l'importance de l'écrantage de l'interaction coulombienne par les électrons externes [13].

B. Fonctions d'onde des électrons extérieurs [14] :

L'allure de la partie périodique de la fonction de Bloch dans une direction donnée peut être séparée en deux parties. La fonction d'onde oscille toujours dans la région $r \leq r_0$, mais son comportement pour $r > r_0$ ($r_0 = R_\alpha$) est très différent de celui des fonctions atomiques: la plus grande partie de la densité électronique est répartie dans la région extérieure aux cœurs ioniques et, dans cette région, la fonction d'onde est à peu près constante. Il y a à ce comportement plusieurs raisons : (1) par suite des nombreuses oscillations de la fonction de la charge électronique totale dans la région $r < r_0$ est faible. (2) pour $r > r_0$, le potentiel de réseau est beaucoup plus attractif que le potentiel atomique correspondant. (3) les conditions aux limites sur la surface des zones de Wigner impliquent un accroissement de densité à l'extérieur des cœurs ioniques.

Les électrons de conduction des métaux alcalins ont typiquement un tel comportement, mais il faut comprendre la description précédente comme une schématisation qui fournit la justification de la plupart des méthodes de calcul.

C. Cas intermédiaires :

Il existe une série de cas intermédiaires « électrons d » des métaux de transition [15], électrons de valence des semiconducteurs du type carbone diamant [16,17], ...etc. pour lesquels l'un et l'autre des schémas précédents peuvent être utilisés : suivant le schéma (A) on

peut représenter la fonction d'onde sous la forme d'une CLOA auquel cas on décrit mal la répartition (non négligeable) des électrons au voisinage de la surface des cellules atomiques ; suivant le schéma (B), on peut appliquer les méthodes de calcul décrites dans le paragraphe suivant.

➤ **Ondes planes augmentées (APW) :**

Slater [18] a développé une méthode basée sur les ondes planes augmentées dans laquelle, il a supposé qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux que dans un atome isolé, certainement, ils varient fortement, mais ils sont presque sphériques, alors que les électrons qui sont loin du noyau, sont considérés comme libres, d'où leur comportement est représenté par les ondes planes. Selon cette approximation, la cellule unité est divisée en deux régions (**Figure II-3**) :

- La première région est définie par des sphères atomiques de rayon R_{MT} [19], où le potentiel est sphériquement symétrique et les fonctions d'onde sont les solutions radiales de l'équation de Schrödinger.
- deuxième région est dite interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde sont décrites par les ondes planes.

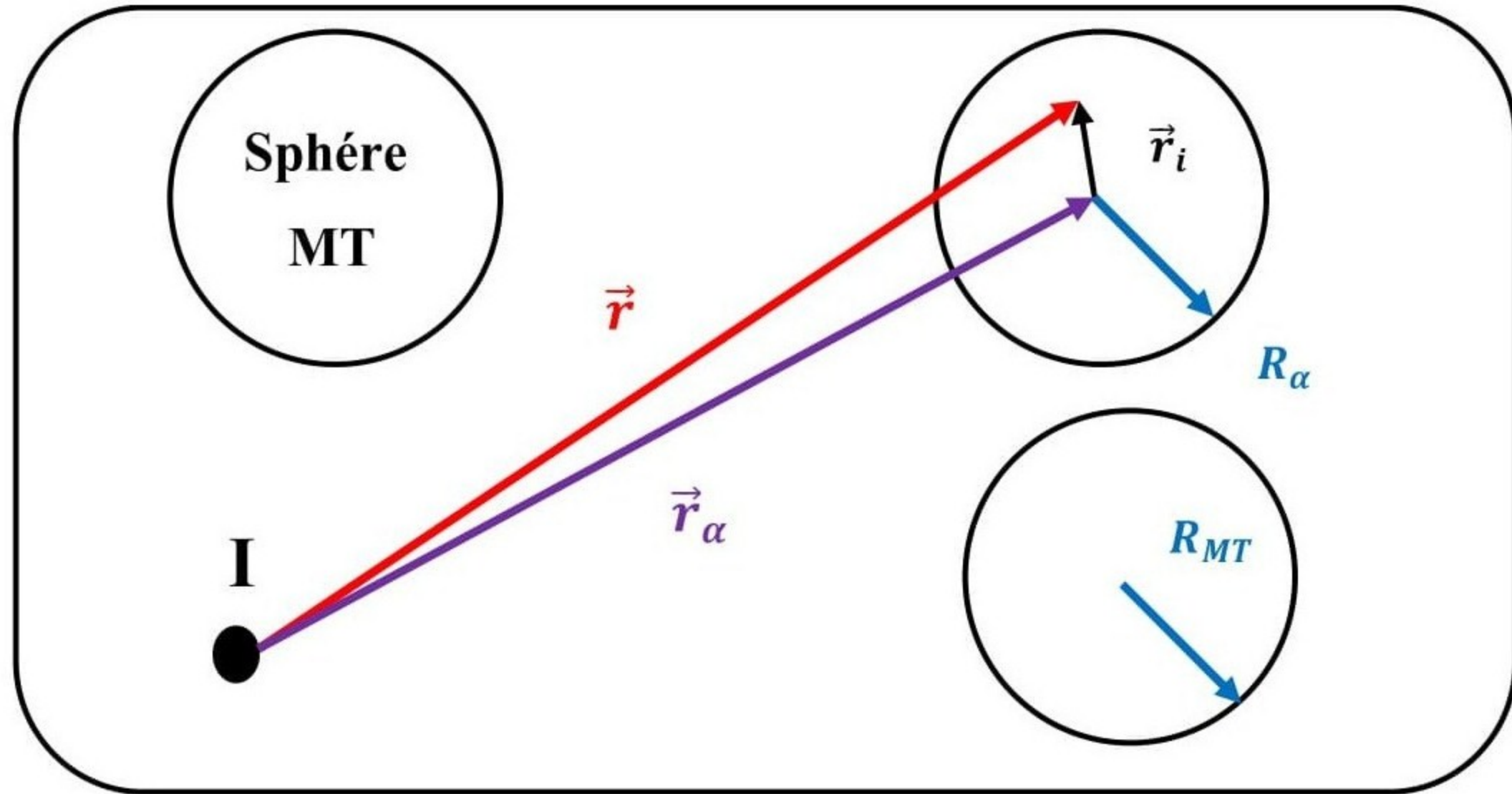


Figure II-3 : Division de la cellule unité en régions muffin tin et régions interstitielles (I). Le point noir est l'origine des axes du système.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & |\vec{r}| > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}_i, E) Y_{lm}(\vec{r}_i) & |\vec{r}_i| < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.44}$$

Avec Ω le volume de la maille unitaire, la position dans les sphères est donnée par rapport au centre de chaque sphère par $\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$, les sommes sont tronquées à des valeurs maximales K_{max} pour la région interstitielle (II.45) et à l_{max} pour les fonctions d'onde dans les sphères. C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(\vec{r}_i, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r, E) = 0 \quad \text{II.45}$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation, $V(\mathbf{r})$ est la partie sphérique du potentiel dans la sphère donnée par :

$$V(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \quad r < R_{MT} \quad \text{II.46}$$

Les fonctions radiales définies par (II.47) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [20]. Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients A_{lm} ont été définis en fonction des coefficients C_G des ondes planes ; après quelques calculs algébriques, on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{II.47}$$

L'origine étant prise au centre de la sphère. Les coefficients A_{lm} sont alors déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l , ces paramètres sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en des fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APWs).

Le problème de cette méthode réside dans les valeurs du paramètre de l'énergie pour lesquelles $E_l(r)$ s'annule à la limite de la sphère, causant ainsi un découplage des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [21] et Andersen [22]. L'approche de ce dernier était de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II-5-2. Linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW) :

La méthode LAPW [23,24] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème .

Dans la méthode LAPW les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l(\vec{r}_i, E)Y_{lm}(\vec{r}_i)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie et donné $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ [où $\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$]. Après avoir dérivé la Fonction P dans l'équation (1.28), on a obtenu l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r, E) = r U_l(r, E) \quad \text{II.48}$$

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

$$\varphi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & , |\vec{r}| > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}_i, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r}_i, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}_i) & , |\vec{r}_i| > R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.49}$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée en énergie. La méthode LAPW est similaire à la méthode APW dans la région interstitielle où les ondes planes sont appliquées, par contre à l'intérieur des sphères, on utilise les ondes planes linéairement augmentées qui possèdent plus de liberté variationnelle.

Donc la méthode LAPW réduit considérablement le temps de calcul et la convergence est rapidement atteinte.

II-5-3. LAPW associée aux orbitales locales (LAPW+LO) :

Le but de la méthode (LAPW) est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [25], et elle se confond avec cette dernière lorsque E_l est égale à l'énergie de la bande ε , et en tenant compte des erreurs commises dans le calcul des fonctions d'onde ($O((\varepsilon - E_l)^2)$) et dans les énergies des bandes ($O((\varepsilon - E_l)^4)$). 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 [26,27] et les métaux de transition [28,29]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

Ce développement en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. Le principe de base est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [30] a donné ces orbitales, notée « LO » sous forme d'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 :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}_i, E_{1,l}) + B_{lm} U_l(\vec{r}_i, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(\vec{r}_i, E_{2,l})] Y_{lm}(\vec{r}_i) \end{cases} \quad \text{II.50}$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. $E_{1,l}$ et $E_{2,l}$ représentent les énergies correspondant à la bande l et à l'orbitale locale l pour un nombre quantique principal n différent (dans le cas du cuivre, on a 3p et 4p). Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II-5-4. APW associée aux orbitales locales (LAPW+LO) :

La méthode APW+LO est une combinaison entre la méthode LAPW+LO et la méthode APW [31]. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & , \quad |\vec{r}| > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}_i, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(\vec{r}_i, E_{2,l})] Y_{lm}(\vec{r}_i) & , \quad |\vec{r}_i| > R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.51}$$

Avec $E_{1,l}$ et $E_{2,l}$ représentant les énergies correspondant à la bande l et à l'orbitale locale l pour un nombre quantique principal n différent. Pour trouver des résultats précis, l'ensemble de la base (APW+lo) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (APW). C'est moins que dans la méthode (LAPW+LO). On utilise (APW+lo) pour les états qui convergent difficilement (états f ou d, atomes avec une petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire en taille à celle de la méthode (APW), et le calcul converge rapidement.

II-6- Méthode utilisée pour calculer les résultats dans cette thèse (FP-LAPW) :

Nous avons examiné le chemin du compte principal qui met en évidence ses difficultés. Cette méthode repose sur un certain nombre d'hypothèses simplifiées qu'il convient de vérifier en les comparant à l'expérimental.

D'après des études précédentes, la méthode FP-LAPW (Les méthodes tout électron) s'est avérée performante pour les calculs des propriétés physiques de matériaux qui ne dépassent pas un certain nombre d'électrons. La méthode FP-LAPW donne de bons résultats pour les oxydes binaires et ternaires de métaux de transition, notamment pour les composés étudiés dans le présent travail.

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented plane Waves : FP-LAPW) telle qu'elle est implémentée dans le code wien2k, il existe deux méthodes (LAPW et APW+lo) dont elle dépend. Ces dernières sont impliquées et utilisées en fonction de la nature des états électroniques du système étudiés comme c'est expliqué ci-dessous.

II-7-Le code de calcul WIEN2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [32]. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [33], des minéraux [34], des surfaces des métaux de transition [35] ou encore des oxydes non ferromagnétiques [36]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [37] qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [38]. La structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell (**Figure II-4**).

La procédure de calcul ab initio (**Figure II-4**) dans le code WIEN2k se divise en deux étapes majeures. Dans un premier temps, l'initialisation consiste à générer la densité électronique de départ, à partir d'un calcul atomique. Différentes opérations sont alors effectuées grâce à l'ensemble de sous-programmes suivant :

- **NN** fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
- **LSTART** permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de cœur ou de valence).
- **SYMMETRY** permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

- **KGEN** génère une maille de points k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

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

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

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés caractéristiques de l'état fondamental, comme par exemple la densité de charge ou la structure de bandes, sont alors déterminées.

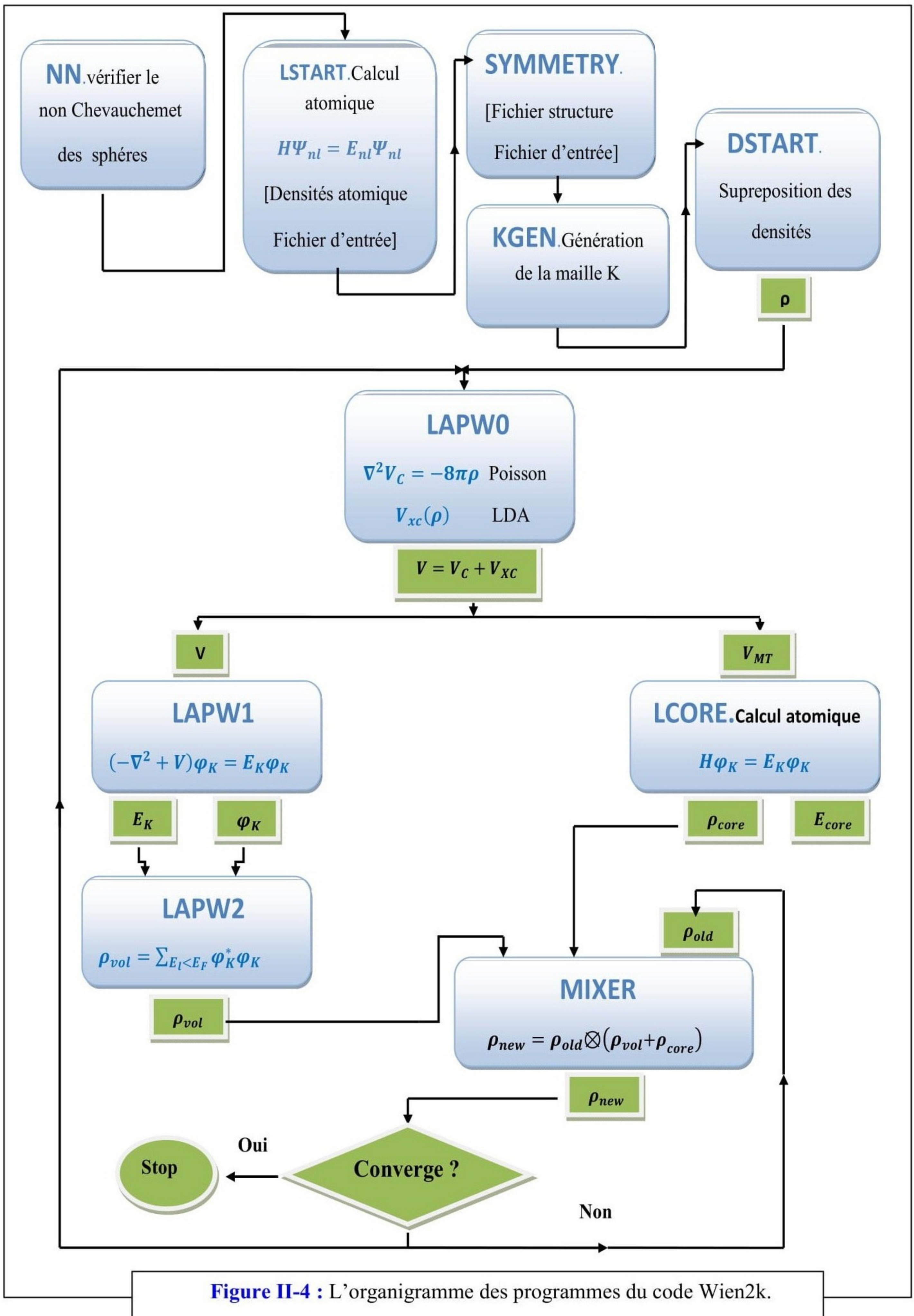


Figure II-4 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Références Bibliographiques :

- [1] D.B. Meadowcraft, P.G. Meier, A.C. Warren, Energy Convers. 12 (1972) 145.
- [2] V. Z. Fock, Phys. Rev. 61, 126 (1930).
- [3] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," Phys. Rev. B136:864, 1964.
- [4] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. B 140, (1965) 1133.
- [5] J. P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. Lett. 51, 1884 (1983).
- [6] L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. 51, 1888 (1983).
- [7] Pisani, C., Quantum-mechanical ab-initio calculation of the properties of crystalline materials . Lecture notes in Chemistry, ed. C. Pisani. 1996, Heidelberg: Springer Verlag. 327.
- [8] P. Blochl, Phys. Rev. B 50(1994) 17953.
- [9] Y. Pouillon, thèse de Doctorat, Propriétés structurales et électroniques d'agrégats CuO_n ($n=1-6$) et du composé solide $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$: une étude par la fonctionnelle de densité, université Louis Pasteur, (2002).
- [10] S. Cottenier, DFT and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction, K.U. Leuven, (2004).
- [11] SONG (K. S.), J. Physique, 1967,28, 195.
- [12] MOTT (N. F.), Phil. Mag., 1961, 6, 287. 1261 HERRING (C.), Magnetism, 1966, Vol. 4, edited by RADO (G. T.) and SUHL (H.), Academic Press.
- [13] Mott (N. F.) et Jones (H.), The theory of the properties of metals and-alloys, 1936, p. 79, Dover Publications, N. Y.
- [14] Mott (N. F.) et Jones (H.), The theory of the properties of metals and-alloys, 1936, p. 79, Dover Publications, N. Y.
- [15] Voir par exemple GAUTIER (F.), Ann. Physique, 1965, 10, 275.
- [16] LEMAN (G.), Thèse, 1961, Paris.

- [17] STOCKER (D.), Proc. Roy. SOC., 1962, A 270, 397.
- [18] J.C. Slater, Phys.Rev. 51, 846 (1937).
- [19] P. Blaha et al., Z.Phys. B57, 273 (1999).
- [20] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [21] D.D. Koelling et G.O. Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [22] O.K. Andersen, Phys.Rev. B12, 3060 (1975).
- [23] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, (1991) 1993.
- [24] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, (1992) 7451.
- [25] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [26] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991) 7451.
- [27] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.
- [28] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991) 1441.
- [29] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [30] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388.
- [31] J.C. Slater et al., Phys. Rev. 184, 672 (1969).
- [32] Blaha, P., K. Schwarz, and R. Augustyn, WIEN93. 1993, Technische Universität Wien.
- [33] Schwarz, K., C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Charge distribution and electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Physical Review B, 1990. 42(4): p. 2051-2061.
- [34] Winkler, B., P. Blaha, and K. Schwarz, Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. American Mineralogist, 1996. 81: p. 545-549.
- [35] Kohler, B., et al., Frustrated H-Induced Instability of Mo(110). Physical Review Letters, 1995. 74(8): p. 1387-1390.
- [36] Wang, X.G., et al., The Hematite (Fe_2O_3) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry. Physical Review Letters, 1998. 81(5): p. 1038-1041.
- [37] Blaha, P., K. Schwarz, and P. Dufek, WIEN97. 1997, Technische Universität Wien.

- [38] Blaha, P., et al., Wien2k User's guide in An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, T.U. Wien, Editor. 2001 : Vienna.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1- Objectifs de la thèse :

L'objectif principal de notre thèse est d'étudier plusieurs matériaux pérovskites qui sont à base de Fluor et d'oxygène ABX_3 ($X= O, F$) par le changement du type des cations A et B présents dans la structure pour but d'explorer, par voie de conséquence, le changement des comportements physiques intrinsèques des matériaux choisis.

Comme nous avons signalé auparavant, cette étude est complémentaire et comparative aux travaux déjà réalisés sur les matériaux choisis. De ce fait, l'objectif était toujours de chercher des compréhensions et l'exploitation des propriétés physiques des composés : « $BaMnO_3$, $BaSnO_3$, $CaTaO_3$, $SrTiO_3$, $CsCaF_3$ et $CsSrF_3$ ». Le choix de ces pérovskites (ou bien Fluoro-pérovskites) a été principalement motivé par leurs importances industrielles et technologiques qui ont fasciné les chimistes et les physiciens. Leurs applications restent à nos jours un sujet important à cause du manque d'information sur certaines de leurs propriétés physiques qui restent toujours méconnues.

Ce travail est basé principalement sur la simulation quantique pour la prédiction des propriétés physiques des matériaux solides en se basant sur plusieurs fondements théoriques qui ont été présentés dans les chapitres précédents. Ce domaine de la science est devenu parmi les piliers de la science physique, car il permet d'explorer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et dynamiques des matériaux solides sans aucune connaissance expérimentale a priori sur les matériaux étudiés. Les méthodes basées sur ce principe, sont dites ; méthodes de premier principe ou bien méthodes ab-initio. Leurs utilisations ont réduit largement les coûts des recherches scientifiques, comme elles ont significativement contribué dans la proposition des matériaux nouveaux et par conséquent dans le progrès technologique actuel.

Dans ce chapitre, nous présentons et nous interprétons avec détails les résultats obtenus des propriétés physiques des matériaux proposés notamment ; les propriétés structurales, l'étude de la stabilité mécanique, les propriétés électroniques et thermodynamiques.

III-2- Les pérovskites ABX_3 :

III-2-1.La description :

La pérovskite est à la base du nom d'un oxyde minéral composé de calcium et de titane de formule $CaTiO_3$, mais est également devenu le nom générique des cristaux ABX_3 possédant la même structure mère. Ce minéral fut découvert en 1839 par Gustav Rose dans l'Oural, et nommé pérovskite d'après le minéralogiste russe Lev Alekseïevitch Perovski (1792-1856). De nombreux oxydes fonctionnels cristallisent dans cette structure pérovskite. La structure idéale de symétrie cubique a le cation B en coordination à 6 fois, entouré d'un octaèdre d'anions, et le cation A en coordination à 12 fois (**voir Figure III-1**) [1].

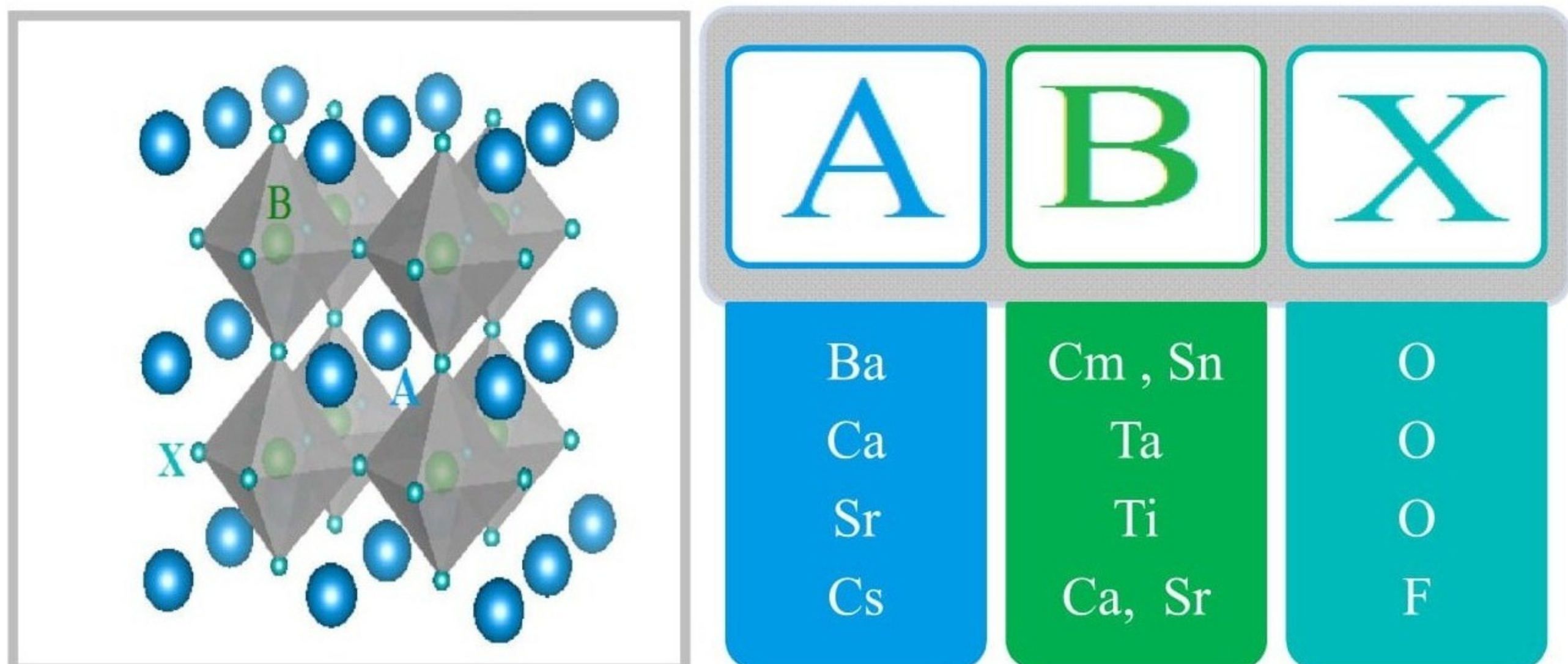


Figure III-1 : Représentation schématique de la Structure pérovskite ABX_3 avec les noms d'atomes correspondant à chaque position.

III-2-2. Le facteur de tolérance de Goldschmidt :

D'un point de vue cristallographique, la structure pérovskite cubique idéale ABX_3 dépend principalement des rayons des ions qui la forment, donc elle dépend principalement du transfert de charge entre ces ions (type de liaison) et de leurs natures (numéro atomique). De ce fait, tout changement de ces ions, abouti forcément à un changement du paramètre de réseau mais pour que la structure reste toujours cubique, plusieurs conditions doivent être satisfaites d'où :

Le paramètre de la maille " a ", correspond à deux fois la longueur de la liaison B-X:

$$2d_{B-X} = a \quad \text{III.1}$$

D'autre part, deux fois la longueur de la liaison A-X correspond à:

$$2d_{A-X} = \sqrt{2}a \quad \text{III.2}$$

Cela signifie que pour une pérovskite cubique, il faut que l'égalité suivante soit satisfaite :

$$a = \frac{2d_{A-X}}{\sqrt{2}} = 2d_{B-X} \Rightarrow \frac{d_{A-X}}{\sqrt{2}d_{B-X}} = 1 \quad \text{III.3}$$

$$\text{Avec : } d_{B-X} = r_B + r_X \quad , \quad d_{A-X} = r_A + r_X \quad \text{III.4}$$

$$\text{Donc : } \frac{(r_A+r_X)}{\sqrt{2}(r_B+r_X)} = 1 = t \quad \text{III.5}$$

D'où « t » est appelé le facteur de tolérance. r_A , r_B et r_X étant respectivement les rayons ioniques des éléments **A**, **B** et **X (O, F)**. On note ici que le rayon r_X dépend principalement du type de la liaison, par ce que l'atome X(O, F) est lié aux deux ions A et B, ce qui en résulte de deux transferts de charges différentes et par conséquent deux valeurs différentes de ce rayon. Selon la proposition de **Goldschmidt**, une structure pérovskite cubique se forme si la valeur du facteur de tolérance « t » est proche de **1,0**.

Alors **Goldschmidt** a identifié trois cas de facteur de tolérance pour les matériaux pérovskite :

- 1- si « t » entre 0.95 et 1.1 : structure cubique ;
- 2- si « t » entre 0.90 et 0.95 : distorsion rhomboédrique ;
- 3- si « t » entre 0.80 et 0.90 : distorsion orthorhombique ;

Comme nous avons expliqué, l'étude du transfert de charge (type de liaison) est importante pour le calcul des rayons ioniques des différents atomes pour qu'on puisse confirmer que la structure des différents matériaux étudiés est cubique. Pour ce travail, nous avons utilisé la théorie quantique des atomes dans les molécules QTAIM qui est implémentée dans le code Critic2 [2,3]. Les différentes valeurs des facteurs de tolérance sont très proches de l'unité ce qui confirme que tous les composés étudiés ont une structure pérovskite cubique. Ceci confirme aussi les travaux expérimentaux et théoriques antérieurs [4-9].

Tableau III-1 : les valeurs du facteur de tolérance « t » obtenus pour les composés pérovskites étudiées.

	r_A	$r_{(X-A)}$	r_B	$r_{(X-B)}$	t « Notre calcul »
BaCmO₃	3.0587	2.6536	1.8041	2.2351	1.00
BaSnO₃	3.0025	2.5860	2.0232	1.9285	0.99
CaTaO₃	2.7982	2.5863	1.9726	1.8349	0.99
SrTiO₃	2.6936	2.5763	1.8536	1.8728	0.99
CsCaF₃	3.4093	2.7236	2.2017	2.1349	1.00
CsSrF₃	3.5691	2.8914	2.4207	2.1476	0.99

III-3- Détails du calcul :

Dans notre travail, on a étudié les propriétés structurales, la stabilité mécanique, les propriétés électroniques et thermodynamiques des pérovskites cubiques « BaCmO₃, BaSnO₃, CaTaO₃, SrTiO₃, CsCaF₃ et CsSrF₃ ». Cette étude a été réalisée en utilisant la méthode FP-(L) APW+lo qui est implémentée dans le code de calcul Wien2k [10]. L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été choisie pour le traitement du potentiel d'échange-corrélation d'où, deux fonctionnelles ont été adoptées, GGA-PBE et sa nouvelle version pour les solides GGA-PBEsol [11]. Ce choix a pour but de voir leurs effets et leurs précisions sur la prédiction des différentes propriétés étudiées. On note que le choix de la fonctionnelle GGA-PBEsol est motivé par les testes effectuées sur la prédiction des paramètres de maille de plusieurs pérovskites en utilisant cette fonctionnelle dont les résultats obtenus sont très proches des valeurs expérimentales relativement à ceux obtenus par la fonctionnelle GGA-PBE [12,13], ce qui met en évidence les hautes performances de cette fonctionnelle pour la prédiction des propriétés structurales des pérovskites.

L'adoption de la méthode FP-(L) APW+lo nécessite un choix judicieux des paramètres d'entrée pour assurer, d'une part, la précision de nos résultats, et d'autre part, pour leurs obtention dans un temps relativement court. les paramètres d'entrée « R_{MT} , K-Points, RK_{max} , L_{max} » ont été tous choisis après un test de convergence, d'où, pour les rayons R_{MT} qui séparent les régions interstitielles de la région muffin-tin, les valeurs adoptées sont toutes regroupées dans **Tableau III-2**. Pour l'échenillage de la zone de Brillouin irréductible IBZ [14], 1500 k-points ont assuré largement la précision des résultats pour les composés non-magnétiques tandis qu'un choix de 3000 k-points a été adopté pour le composé ferromagnétique BaCmO₃. Une valeur de $L_{max}=10$ a été aussi choisie pour la valeur maximale pour l'expansion de la densité électronique. Le facteur RK_{max} varie entre 5 et 9 pour la

méthode APW+lo, d'où pour assurer un nombre consistant des ondes planes, une valeur de 8.5 a été adoptée pour tous nos calculs. Afin d'assurer une très haute précision de nos résultats, les calculs ont été adoptés après une convergence de l'énergie avec une valeur de 10^{-6} Ry. A la fin, nous signalons que pour certaines propriétés physiques, ces paramètres peuvent être changés, car par exemple, le calcul des constantes élastique nécessite une cassure de la symétrie donc une réduction du nombre des opérations de symétrie ce qui augmente considérablement le temps de calcul, d'où pour certains de ces calcul, le nombre des k-points a été réduit. D'autre part, l'utilisation de certains potentiels, tels que celui de Becke-Johnson modifié, une augmentation du nombre des k-point ainsi que la valeur de RK_{max} est indispensable pour assurer une précision maillure. Pour donner plus d'information sur les positions atomiques de la structure pérovskite et les configurations électroniques des différents atomes qui forment les différentes pérovskites étudiées, nous avons regroupés toutes ces informations dans **Tableau III-3**.

Tableau III-2 : les valeurs des paramètres d'entrée « R_{MT} , K-Points, RK_{max} , L_{max} » pour les calculs des différentes propriétés physiques des pérovskites étudiées.

		ABX ₃																	
		BaCmO ₃			BaSnO ₃			CaTaO ₃			SrTiO ₃			CsCaF ₃			CsSrF ₃		
		Ba	Cm	O	Ba	Sn	O	Ca	Ta	O	Sr	Ti	O	Cs	Ca	F	Cs	Sr	F
R_{MT}		2.25	2.2	1.75	2.2	2	1.7	2.2	1.95	1.6	2.2	1.8	1.7	2.2	1.9	2	2.2	1.9	2
K-Points		3000						1500											
RK_{max}		8.5						8.5											
L_{max}		10						10											
Phase magnétique		FM						NM											

Tableau III-3 : Positions atomiques et configurations électroniques des éléments qui forment les pérovskites étudiées.

Site	Configuration électronique	Les positions
A cations	Ba : [Xe] 6s ² Ca : [Ar] 4s ² Sr : [Kr] 5s ² Cs : [Xe] 6s ¹	(0, 0, 0)
B cations	Cm : [Rn] 7s ² 5f ⁴ 6d ¹ Sn : [Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ² Ta : [Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ³ Ti : [Ar] 4s ² 3d ² Ca : [Ar] 4s ² Sr : [Kr] 5s ²	(0.5, 0.5, 0.5)
X anions	O : [He] 2s ² 2p ⁴ F : [He] 2s ² 2p ⁵	(0.5, 0, 0) ; (0, 0.5, 0) ; (0, 0, 0.5)

III-4- Propriétés Structurales :

L'étude de la variation de l'énergie totale de la maille élémentaire en fonction de son volume représente un moyen performant pour déterminer non seulement les paramètres structuraux à l'équilibre statique notamment le paramètre de maille « a_0 », le module de compressibilité à l'équilibre statique « B_0 » ainsi que sa pression dérivative « B' » mais aussi la prédiction de la phase magnétique la plus stable dont son énergie minimale est la plus basse. On note que d'après les travaux antérieurs, tous les matériaux étudiés dans ce travail sont non-magnétiques sauf le cas du BaCmO₃, d'où on note que sa phase magnétique la plus stable est inconnue et dont la détermination est possible par l'étude de la variation $E=F(V)$ dans plusieurs phases magnétiques notamment, celle non-magnétique NM, ferromagnétique FM et antiferromagnétique AFM. La phase magnétique la plus stable correspond à la

variation $E=F(V)$ qui a le minimum d'énergie le plus bas en comparaison avec les autres minimums des autres phases magnétiques. **Figure III-2** montre les variations de l'énergie totale de la maille élémentaire du $BaCmO_3$ dans les différentes phases magnétiques (NM, FM et AFM) d'où on peut remarquer clairement que la phase magnétique qui possède le minimum globale est ferromagnétique, ce qui nous permet de constater que ce composé est ferromagnétique. On note que les autres variations $E=F(V)$ des autres matériaux ont été étudiées dans la phase non-magnétique car ils sont tous non-magnétiques.

Pour un matériau cubique, l'ajustement des courbes $E=F(V)$ par l'une des équations d'états (EOS) permet la détermination de plusieurs grandeurs structurales de très grandes importance notamment, le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité à l'équilibre statique B_0 ainsi que sa pression dérivative B' . Dans notre travail, on a utilisé la fameuse équation de Murnaghan, son expression est donnée par **[15]** :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}}{B'-1} \right] - \frac{B_0 V_0}{B'-1} \quad \text{III.6}$$

Avec B_0 et B' étant respectivement le module de compressibilité à l'équilibre statique et sa pression dérivative, et V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante du réseau a_0 correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E(V)$. Le module de compressibilité à l'équilibre statique B_0 est lié à la dérivée seconde de l'énergie totale par rapport au volume suivant l'équation **[16]** :

$$B_0 = V_0 \frac{d^2 E}{dV^2} \quad \text{III.7}$$

Les **Figures (III-3,4)** montrent les différentes variations $E=F(V)$ avec leurs ajustements par l'équation de Murnaghan (**éq.III.6**). Tous les résultats structuraux obtenus sont regroupés dans **Tableau (III-4)**, d'où on remarque que tous les valeurs obtenues sont

généralement en très bon accord avec ceux obtenus théoriquement et expérimentalement. D'autre part, on note que les résultats des paramètres de maille a_0 les plus proches des valeurs expérimentales trouvées sont ceux obtenus par la fonctionnelle semi-locale GGA-PBEsol. Ceci confirme ce qu'on a mentionné auparavant et confirme aussi les testes effectués sur cette fonctionnelle, ce qui met en évidence les performances de cette fonctionnelle pour l'étude des propriétés structurales des matériaux pérovskites.

Pour le module de compressibilité à l'équilibre statique, les valeurs obtenues sont généralement un peu dispersées mais en accord avec les valeurs théoriques trouvées. Pour les composés BaSnO_3 et CsCaF_3 , les résultats trouvés par la fonctionnelle GGA-PBEsol sont les plus proches des valeurs expérimentales trouvées tandis que pour le composé SrTiO_3 , on a trouvé le contraire. Pour CaTaO_3 , on note l'absence des résultats de comparaison pour cette grandeur structurale. Les valeurs de la pression dérivative du module de compressibilité sont aussi dispersées mais en accord avec les valeurs théoriques trouvées tandis qu'on note l'absence des résultats expérimentaux pour tous les composés étudiés. Pour l'énergie totale, les résultats trouvés par les deux fonctionnelles sont différents et ceci est évident car ils sont basés sur deux approches différentes. A notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur de comparaison pour l'énergie totale.

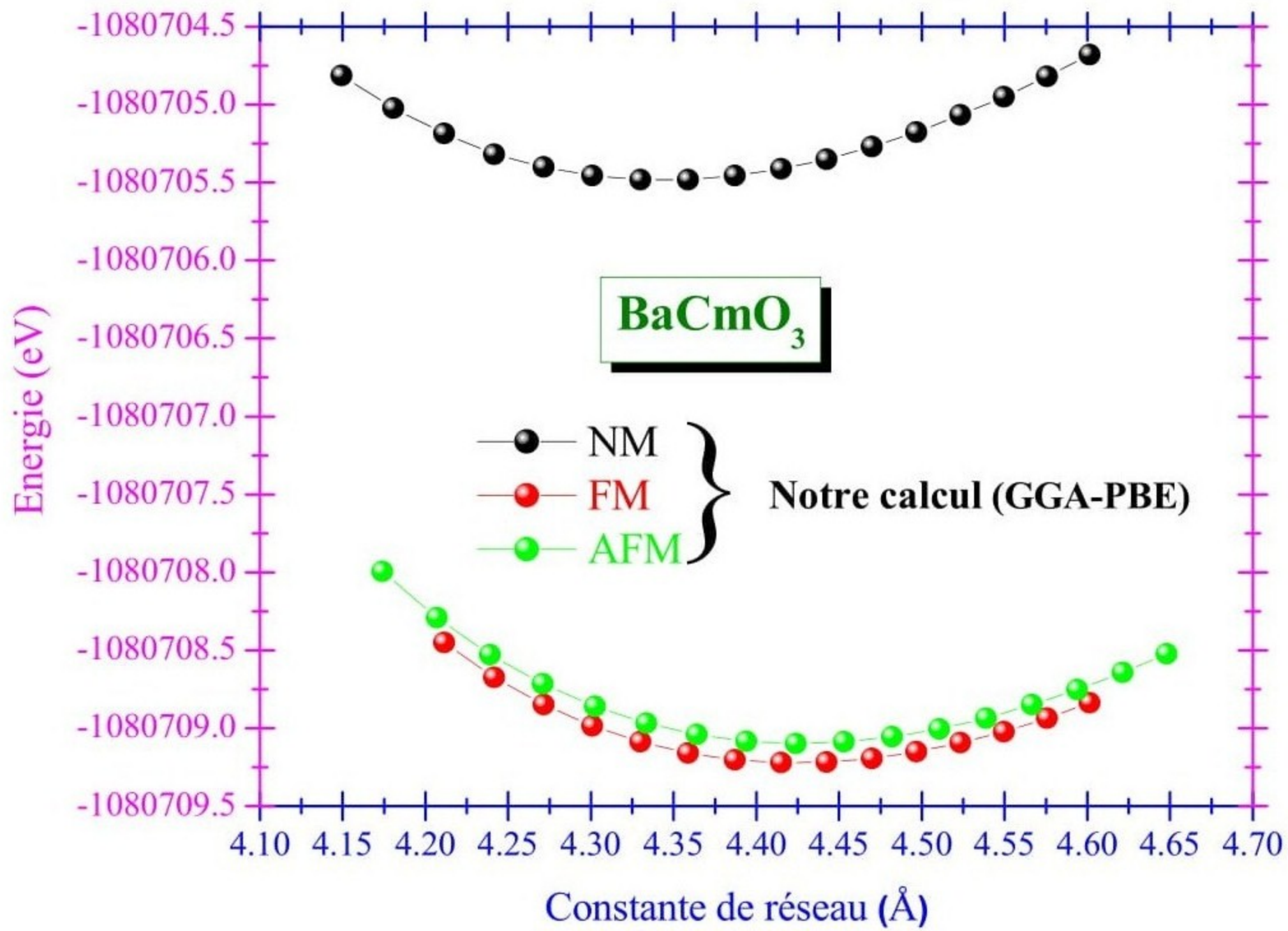
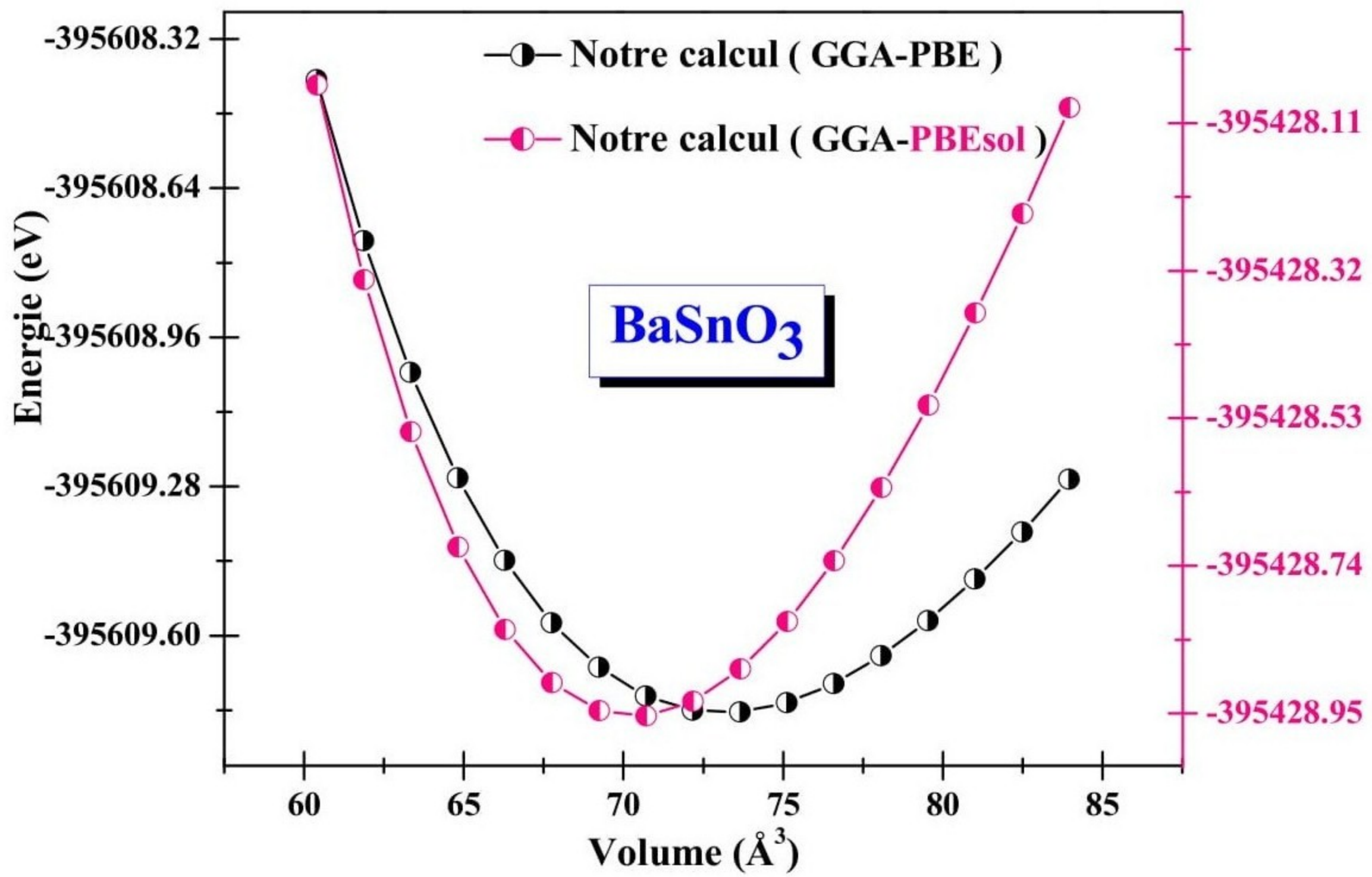


Figure III-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre du réseau pour les états non magnétique (NM), antiferromagnétique (AFM) et ferromagnétique (FM) de BaCrO₃-Perovskite.



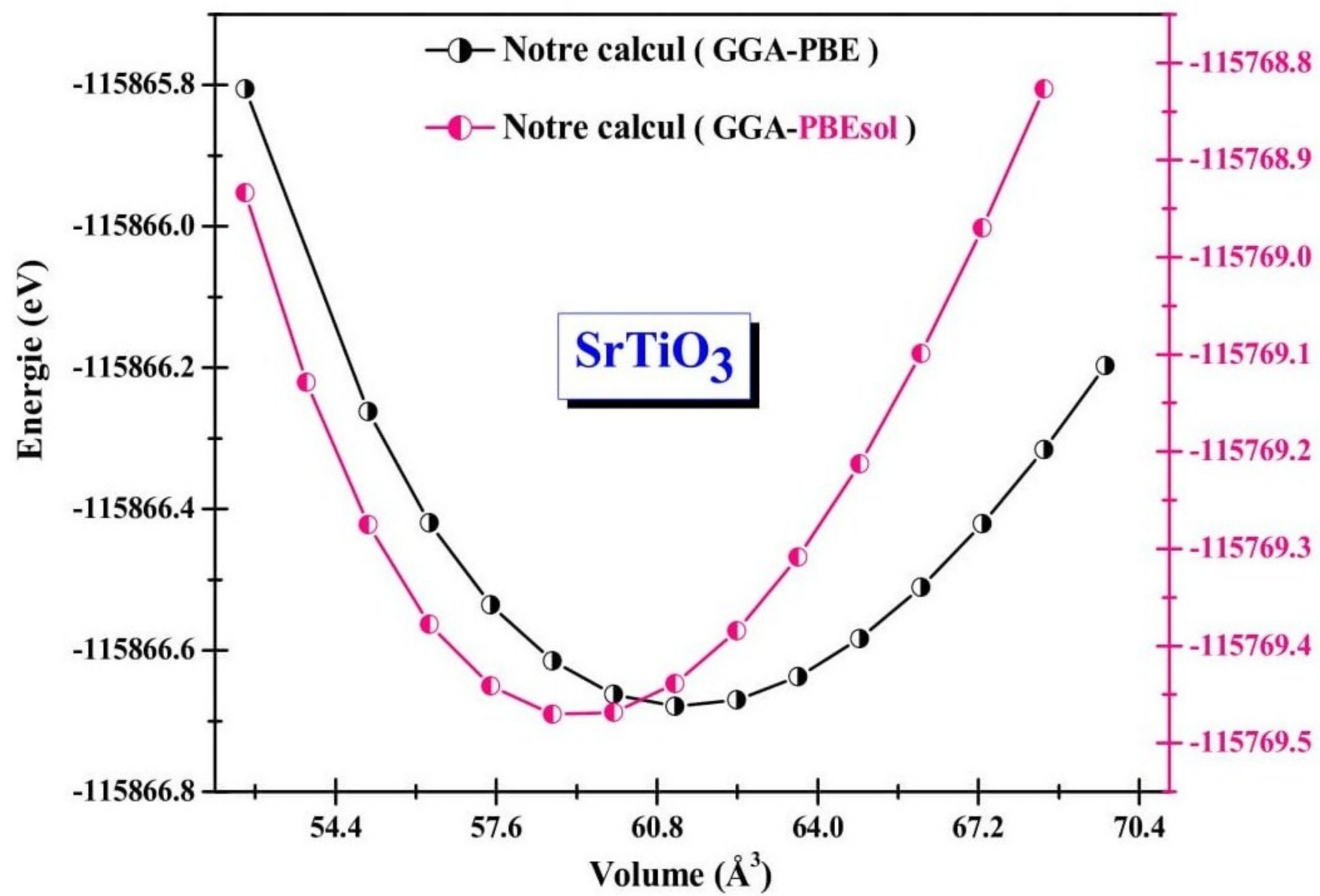
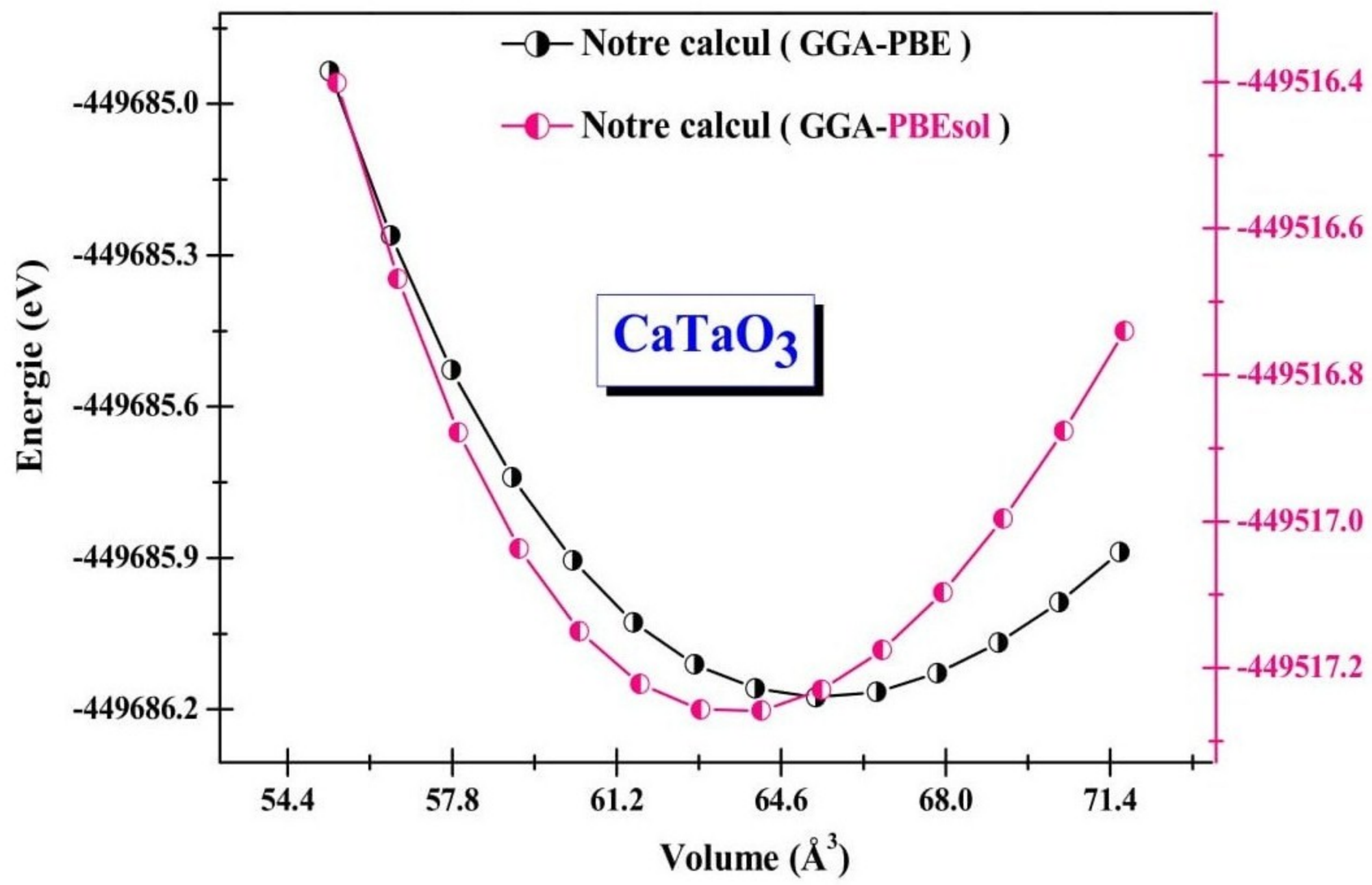


Figure III-3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les pérovskites **ABO₃** : [BaSnO₃, CaTaO₃ et SrTiO₃].

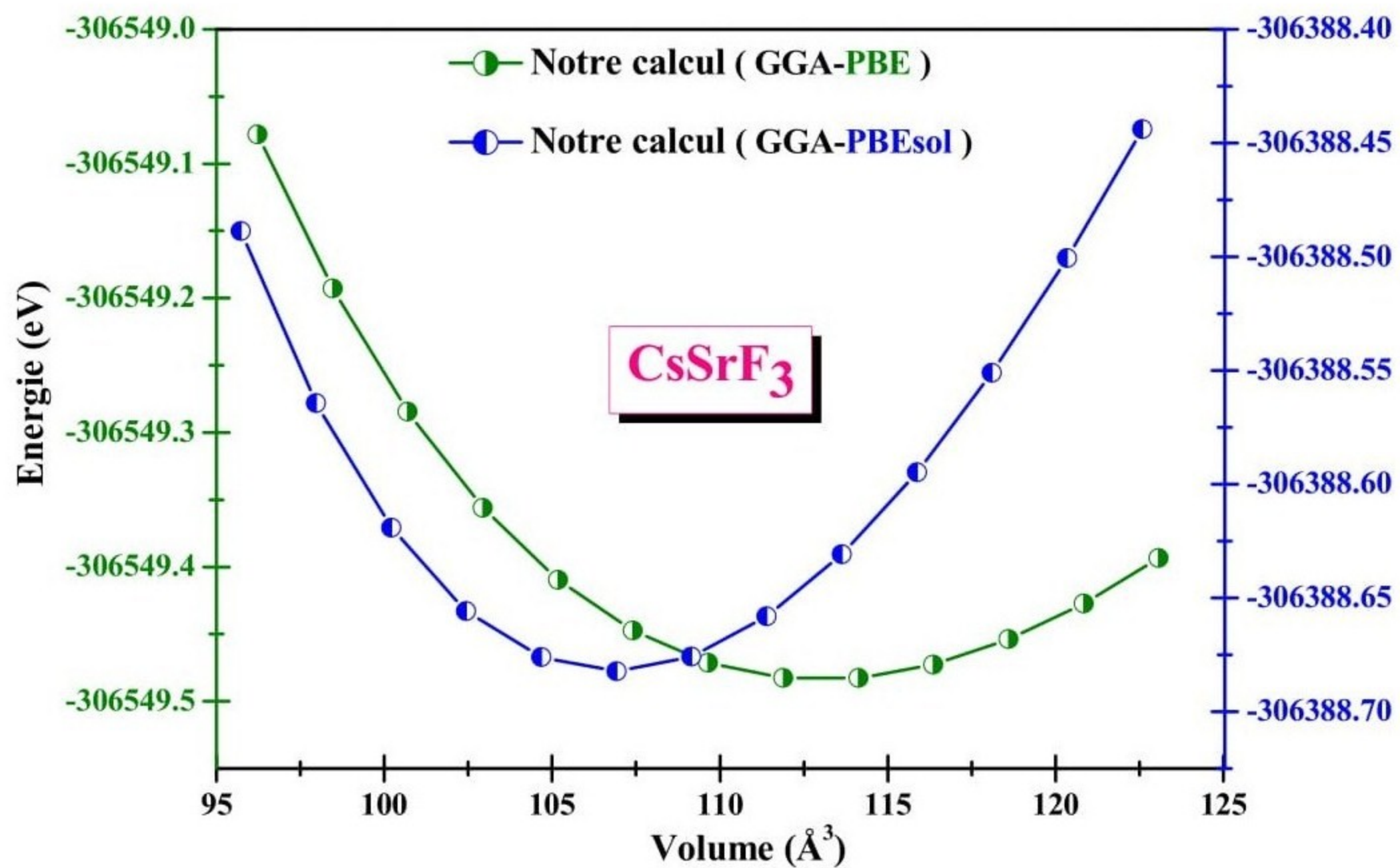
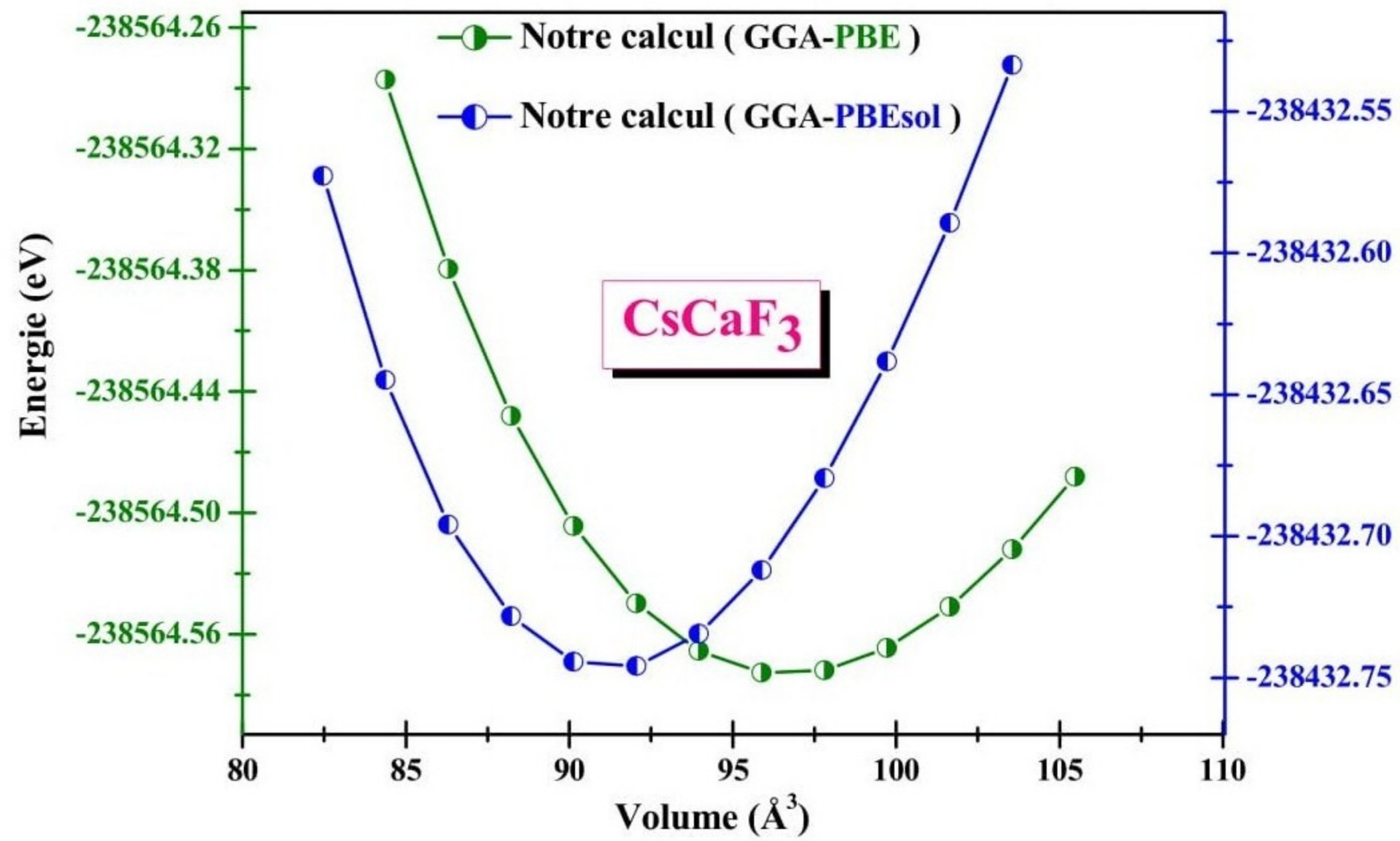


Figure III-4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les Fluoro-pérovskites

ABF_3 : [CsCaF_3 et CsSrF_3].

Tableau III-4 : les valeurs du paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa), sa pression dérivative B' et l'énergie de l'état fondamental E_0 (Ry) des pérovskites $BaSnO_3$, $CaTaO_3$, $SrTiO_3$ et $CsCaF_3$, $CsSrF_3$ comparés aux résultats expérimentales et théoriques disponibles.

Matériaux	Références	a_0	B_0	B'	E_0
BaCmO₃	GGA-PBE	4.4237	113.9339	4.8316	-1080709.22289
	GGA-PBEsol	4.3599	127.2105	4.5717	-79441.083919
	Expérimental	4.3640 ^a	-	-	-
	Théorie	-	-	-	-
BaSnO₃	GGA-PBE	4.1823	133.2396	5.1675	-29088.9532
	GGA-PBEsol	4.1276	151.3921	5.0851	-29075.65841
	Expérimental	4.116 ^b	145.8 ^b	-	-
	Théorie	4.191 ^c	144.0 ^c	3.78 ^c	-
		4.059 ^c	182.0 ^c	5.02 ^c	-
4.156 ^d		-	-	-	
4.186 ^d		-	-	-	
CaTaO₃	GGA-PBE	4.0296	186.7674	4.4631	-33065.1600
	GGA-PBEsol	3.9896	201.5331	4.4740	-33052.7398
	Expérimental	3.88 ^e	-	-	-
	Théorie	3.975 ^f	-	-	-33061.505 ^f
SrTiO₃	GGA-PBE	3.9438	170.7415	4.4926	-8519.6088
	GGA-PBEsol	3.8983	187.1837	4.4454	-8512.46127
	Expérimental	3.92 ^g	169 ^g	-	-
	Théorie	3.94 ^h	169.72 ^h	4.43 ^h	-
		3.95 ^g	170 ^g	4.44 ^h	-
3.94 ^g		171 ^g	-	-	
CsCaF₃	GGA-PBE	4.5897	46.4540	4.7956	-17541.5132
	GGA-PBEsol	4.5029	53.3731	4.8547	-17531.8196
	Expérimental	4.523 ⁱ	50.9 ^j	-	-
	Théorie	4.5771 ^k	46.53 ^k	4.68 ^k	-
		4.579 ^l	50.929 ^l	3.802 ^l	-
4.459 ^m		44.147 ^m	-	-	
CsSrF₃	GGA-PBE	4.8348	38.3671	4.8206	-22540.4032
	GGA-PBEsol	4.7456	43.6550	4.8414	-22528.5795
	Expérimental	4.75 ⁿ	-	-	-
	Théorie	4.8029 ^k	38.97 ^k	4.61 ^k	-
4.8187 ^k		40.20 ^k	4.53 ^k	-	

^aRef.[17], ^bRef.[18], ^cRef.[5], ^dRef.[19], ^eRef.[20], ^fRef.[6], ^gRef.[21], ^hRef.[7], ⁱRef.[22], ^jRef.[23], ^kRef.[9], ^lRef.[8], ^mRef.[24], ⁿRef.[25].

III-5-Propriétés élastiques et stabilité mécanique :

La prédiction de la stabilité mécanique d'un matériau solide suscite une grande importance tant pour l'expérimentale que pour l'étude théorique. Le modèle élastique permet d'aboutir à cet objectif en se basant sur les critères de stabilité mécanique qui sont basés sur la connaissance des constantes élastiques C_{ij} [26]. D'où pour un matériau cubique, qui possède trois constantes élastiques notées C_{11} , C_{12} et C_{44} , ces critères sont donnés par les relations suivantes [27,28] :

$$C_{11}+2C_{12}>0, \quad C_{11}-C_{12}>0 \quad \text{et} \quad C_{44}>0 \quad \text{III.8}$$

Ces conditions portent le nom de : « Les critères de la stabilité mécanique de Born » dont elles ont été proposées pour la première fois par Max Born et al. [27-29] et elles étaient approuvées par de nombreux travaux expérimentaux et théoriques [30].

Ainsi, pour atteindre notre objectif qui consiste en la vérification de la stabilité mécanique des pérovskites étudiées, il est indispensable de déterminer leurs constantes élastiques C_{ij} . Plusieurs modèles élastiques ont été proposés pour la prédiction des constantes élastiques C_{ij} , d'où pour ce travail, on a utilisé l'un parmi les plus récents qui est implémenté dans le package IRelast [31,32]. Ce modèle théorique a marqué un grand succès qui a été approuvé et testé par de nombreux travaux antérieurs [33,34].

Dans ce modèle théorique, et pour la détermination des constantes élastiques d'un composé de structure cubique « C_{11} , C_{12} et C_{44} », trois déformations « D_i , $i=1,2$ et 3 » sont appliquées :

- a) Une distorsion orthorhombique avec volume conservé notée « D_1 » définie par la matrice de contraintes suivante :

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1-\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad \text{III.9}$$

Cette déformation permet la détermination de $C_{11}-C_{12}$ par un ajustement polynomial de la variation de l'énergie totale de la cellule élémentaire des composés pérovskites ABX_3 en fonction de la contrainte appliquée δ suivant l'expression suivante :

$$E_{D1}(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 [(C_{11} - C_{12}) \delta^2 + O(\delta^4)] \quad \text{III.10}$$

- b) Pour la deuxième déformation « D_2 », une même contrainte δ est appliquée selon les trois directions de l'espace d'où le volume n'est pas conservé mais la symétrie de la cellule élémentaire reste cubique de même groupe d'espace, elle est basée sur la matrice de contraintes suivantes :

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{bmatrix} \quad \text{III.11}$$

Cette déformation permet la détermination de $C_{11}+2C_{12}$ par un ajustement polynomial de la variation $E(V, \delta)$ suivant la relation suivante :

$$E_{D2}(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \delta [\tau_1 + \tau_2 + \tau_3] + V_0 [(2/3)(C_{11} + 2C_{12}) \delta^2 + O(\delta^3)] \quad \text{III.12}$$

- c) La dernière déformation « D_3 » est une distorsion monoclinique mais qui préserve le volume de la cellule élémentaire pour estimer C_{44} en se basant sur la matrice de contraintes suivante :

$$D_3 = \begin{bmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad \text{III.13}$$

En appliquant cette déformation, la constante C_{44} peut être obtenue par un ajustement polynomial de la variation $E(\mathbf{V}, \delta)$ suivant la relation suivante :

$$E_{D_3}(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 [(2C_{44}) \delta^2 + O(\delta^4)] \quad \text{III.14}$$

Pour ces équations (III.9, 10, 11), V_0 étant le volume de la cellule élémentaire sans déformation et $E(\mathbf{V}_0, \mathbf{0})$ étant son énergie totale tandis que τ_i représentent des paramètres liés à la déformation D_2 .

Les **Figures (III-5, 6,7)**, représentent les variations $E_{D_i}(\mathbf{V}_0, \mathbf{0})$ de l'énergie totale de la cellule élémentaire des composés pérovskites \mathbf{ABX}_3 étudiés « BaCmO_3 , BaSnO_3 , CaTaO_3 , SrTiO_3 , CsCaF_3 et CsSrF_3 » en fonction des contraintes appliquées δ selon les déformations D_i . Toutes les valeurs obtenues des constantes élastiques sont illustrées dans **Tableau III-5**. En arrivant à leurs déterminations, la vérification de la stabilité mécanique de tous les composés étudiés est possible, d'où, et d'après les résultats obtenus, on peut remarquer que toutes les valeurs des constantes élastiques satisfont les critères de la stabilité mécaniques de Born, ce qui nous permet de constater que tous les composés pérovskites étudiés dans ce travail sont stables mécaniquement dans la structure pérovskite cubique.

D'après ce même tableau (**Tableau III-5**), les résultats obtenus sont comparés aux valeurs antérieures. On note l'absence des résultats expérimentaux pour tous les composés étudiés sauf pour le composé SrTiO_3 , d'où la valeur C_{11} qui est obtenue par le fonctionnelle GGA-PBE qui est la plus proche de la valeur expérimentale trouvée, tandis que pour les constantes C_{12} et C_{44} , leurs valeurs sont obtenus par GGA-PBEsol sont les plus proches des

deux valeurs expérimentales trouvées. Pour les autres composés, pour une fonctionnelle donnée, les valeurs des constantes élastiques obtenues sont généralement très proches aux valeurs théoriques qui sont obtenues par la même fonctionnelle, ce qui témoigne de la précision de nos résultats et met en évidence les performances du modèle théorique adopté. D'autre part, on note que d'après nos connaissances, la littérature scientifique ne dispose d'aucune valeur de comparaison pour le composé BaCmO₃.

La précision de nos résultats peut être aussi justifiée par l'estimation de la valeur du module de compressibilité B_0 qui est basée sur les valeurs des constantes élastique, en utilisant la relation suivante :

$$B_0 = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad \text{III.15}$$

Les valeurs du module de compressibilité B_0 qui ont été calculées par cette relation, en utilisant les deux fonctionnelles (GGA-PBE et GGA-PBEsol) sont regroupées dans **Tableau III-5**. A partir des ces résultats, et pour une fonctionnelle donnée, on peut constater que les valeurs obtenues pour cette grandeur mécanique sont très proches des valeurs qui sont obtenues dans la partie structurale par l'ajustement des courbes $E=F(V)$ par l'équation de Murnaghan « voir le **Tableau III-4** ». Ces résultats représentent une autre preuve de la précision de nos résultats et des performances du modèle théorique adopté.

La connaissance des constantes élastiques « C_{ij} » permet aussi la détermination des autres grandeurs mécaniques et thermodynamiques liées dont la connaissance est d'une très grande importance [35-39].

Le facteur d'anisotropie de Zener A [40] est une grandeur importante dans l'ascience des matériaux qui peut être obtenue par la connaissance des constantes élastiques suivant l'expression :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad \text{III.16}$$

Cette grandeur mécanique peut nous informer sur l'invariance des comportements élastiques du matériau étudié selon les trois directions de l'espace (la réaction du matériau face à une contrainte appliquée selon les trois directions de l'espace). Pour un matériau donné, une valeur proche de l'unité de ce facteur indique l'isotropie élastique du matériau étudié tandis que toute valeur loin indique son anisotropie élastique. Pour les matériaux étudiés dans ce travail, toutes les valeurs qui sont obtenues pour cette grandeur mécanique sont illustrées dans **Tableau III-6**. On peut voir clairement que pour les composés : BaCmO₃, CaTaO₃, CsCaF₃ et CsSrF₃, les valeurs du facteur d'anisotropie élastique qui sont obtenues par les deux fonctionnelles sont loin de l'unité «1» ce qui indique que ces pérovskites sont élastiquement anisotropes. D'autre part, les deux valeurs qui sont obtenues par les deux fonctionnelles, du composé BaSnO₃ sont très proche de 1 ce qui indique que ce composé est élastiquement isotrope. Pour SrTiO₃, les deux valeurs obtenues par les deux fonctionnelles indiquent deux comportements différents, celle obtenue par GGA-PBE indique qu'il est isotrope, et celle obtenue par GGA-PBEsol indique qu'il est légèrement anisotrope mais celle obtenue par GGA-PBE est la plus proches de la seule valeur théorique trouvée et vu qu'il n'y a pas de valeurs expérimentales de comparaison, on ne peut pas juger si ce matériau est isotrope ou bien anisotrope. On note l'absence des valeurs expérimentales de comparaison pour tous les composés et les valeurs théoriques trouvées sont généralement loin des valeurs qu'on a obtenues mais elles indiquent le même comportement (isotropie/anisotropie) qu'on a trouvé pour tous les composés.

D'autres grandeurs mécaniques de même importance que le facteur d'anisotropie peuvent aussi être obtenues par la connaissance des constantes élastiques notamment, le module de cisaillement **G** qui peut nous informer sur le comportement du matériau face à une

déformation de cisaillement, le module de Young E qui est une constante qui nous informe sur le rapport entre la déformation et la contrainte de traction ou bien de la compression, le coefficient de Poisson ν qui est aussi une propriété mécanique d'une très grande importance qui peut aussi nous informer sur le comportement du matériau perpendiculairement à la direction de la contrainte appliquée et enfin, nous avons aussi étudié le rapport de Pugh [41] qui peut nous aider à prédire la rigidité ou bien la ductilité des matériaux étudiés par le calcul du rapport B/G d'où une valeur supérieure de la limite qui est de **1.75** de ce rapport indiquant la ductilité du matériau étudié tandis que toute valeur inférieure indique sa fragilité. Toutes ces grandeurs peuvent être obtenues par les expressions suivantes [42,43] :

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{III.17}$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{III.18}$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad \text{III.19}$$

Les différentes valeurs obtenues pour le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν sont montrées dans **Tableau III-6**. On note que tous les résultats obtenus par les deux fonctionnelles sont relativement similaires et proches des valeurs trouvées antérieurement qui sont obtenus par d'autres travaux théoriques. On note aussi l'absence des résultats expérimentaux de comparaison sauf pour BaSnO_3 d'où les valeurs qu'on a obtenues par la fonctionnelle GGA-PBEsol sont très proches des valeurs expérimentales trouvées, ce qui montre la précision de nos résultats.

D'autre part, les valeurs du rapport de Pugh sont dispersées, mais pour une fonctionnelle donnée, elles sont en accord avec les résultats théoriques trouvés. On note l'absence des résultats expérimentaux de comparaison pour cette propriété mécanique et ceci pour tous les composés. Les valeurs qu'on a trouvées pour les composés : BaSnO_3 et SrTiO_3

par les deux fonctionnelles sont inférieures de la valeur limite proposée par Pugh et al. Ce qui indique que ces deux pérovskites sont fragiles tandis que les valeurs obtenues pour CaTaO₃ et CsCaF₃ sont supérieures à la valeur limite, ce qui indique que ces deux matériaux sont ductiles. Pour BaCmO₃ et CsSrF₃, les deux fonctionnelles ont données deux comportements contradictoires à cause de la différence entre les valeurs du module de cisaillement qu'on a trouvées par les deux fonctionnelles et qui a été mentionné auparavant.

La connaissance de constantes élastiques permet aussi la détermination d'une grandeur thermodynamique qui est la température de Debye. Cette grandeur physique représente la température maximale pour laquelle, les modes de vibration des atomes qui forment les différents composés étudiés atteignent leurs valeurs maximales. Son expression est donnée par [44] :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad \text{III.20}$$

D'ou ; h, k, n, N_A, ρ et M représentent respectivement, la constante de Planck, la constante de Boltzmann, le nombre d'atomes par maille élémentaire, le nombre d'Avogadro, la densité volumique et la masse molaire. La vitesse d'onde élastique moyenne V_m est donnée par [45]:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad \text{III.21}$$

D'où : V_t et V_l étant respectivement la vitesse d'onde élastique transversale et longitudinale qui peuvent être obtenues par les expressions suivantes [46,47] :

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{III.22} \quad \text{et} \quad V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{III.23}$$

Les valeurs trouvées pour la température de Debye et les vitesses d'onde élastique sont regroupées dans **Tableau III-7**, d'où on remarque une similarité relative entre, d'une part, les résultats trouvés par les deux fonctionnelles, et d'autre part, entre nos résultats et les résultats théoriques et expérimentaux trouvés. Ceci témoigne, sans doute, de la précision des valeurs trouvées et des performances du modèle théorique adopté pour la réalisation de cette partie de notre travail.

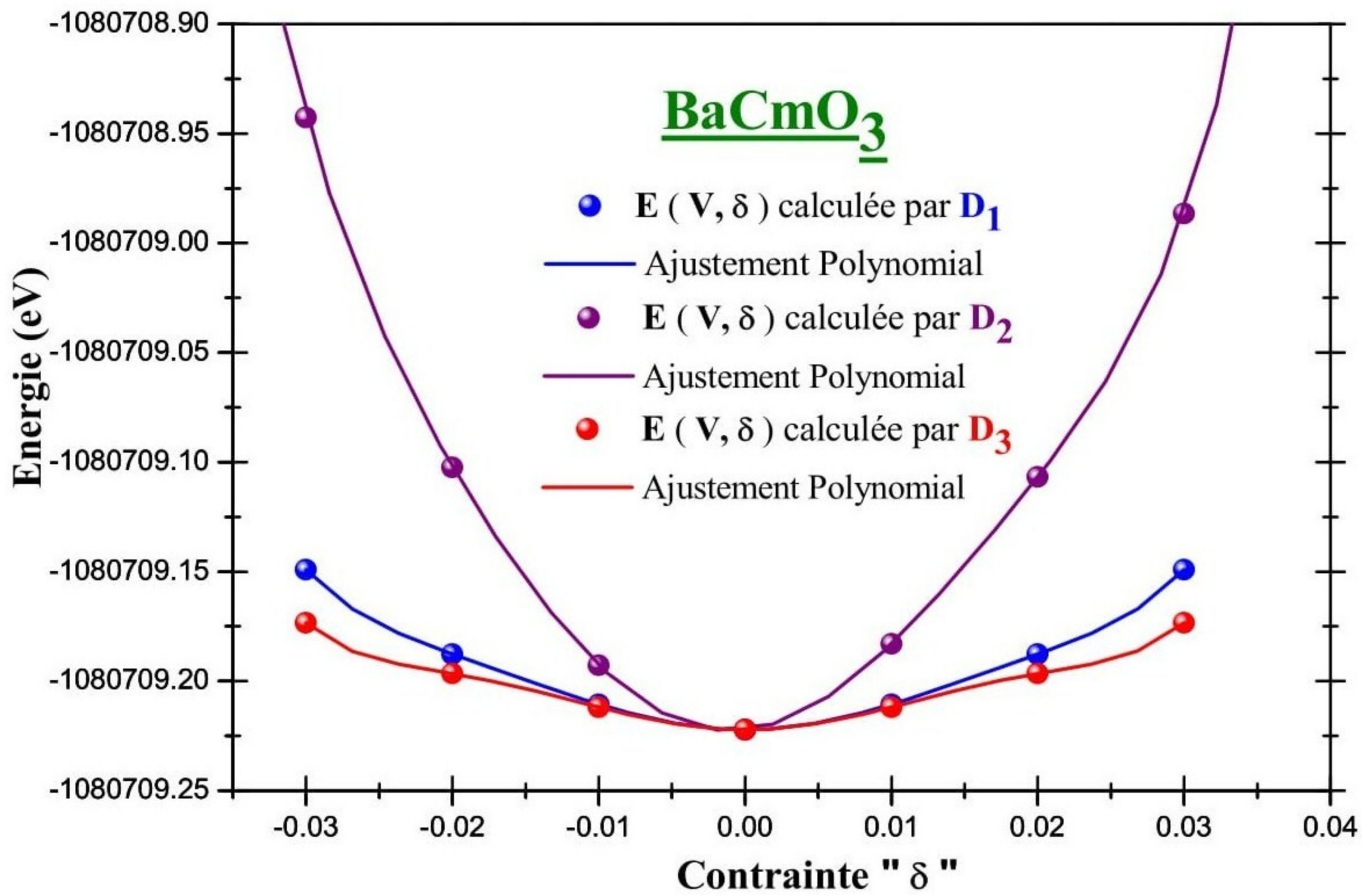
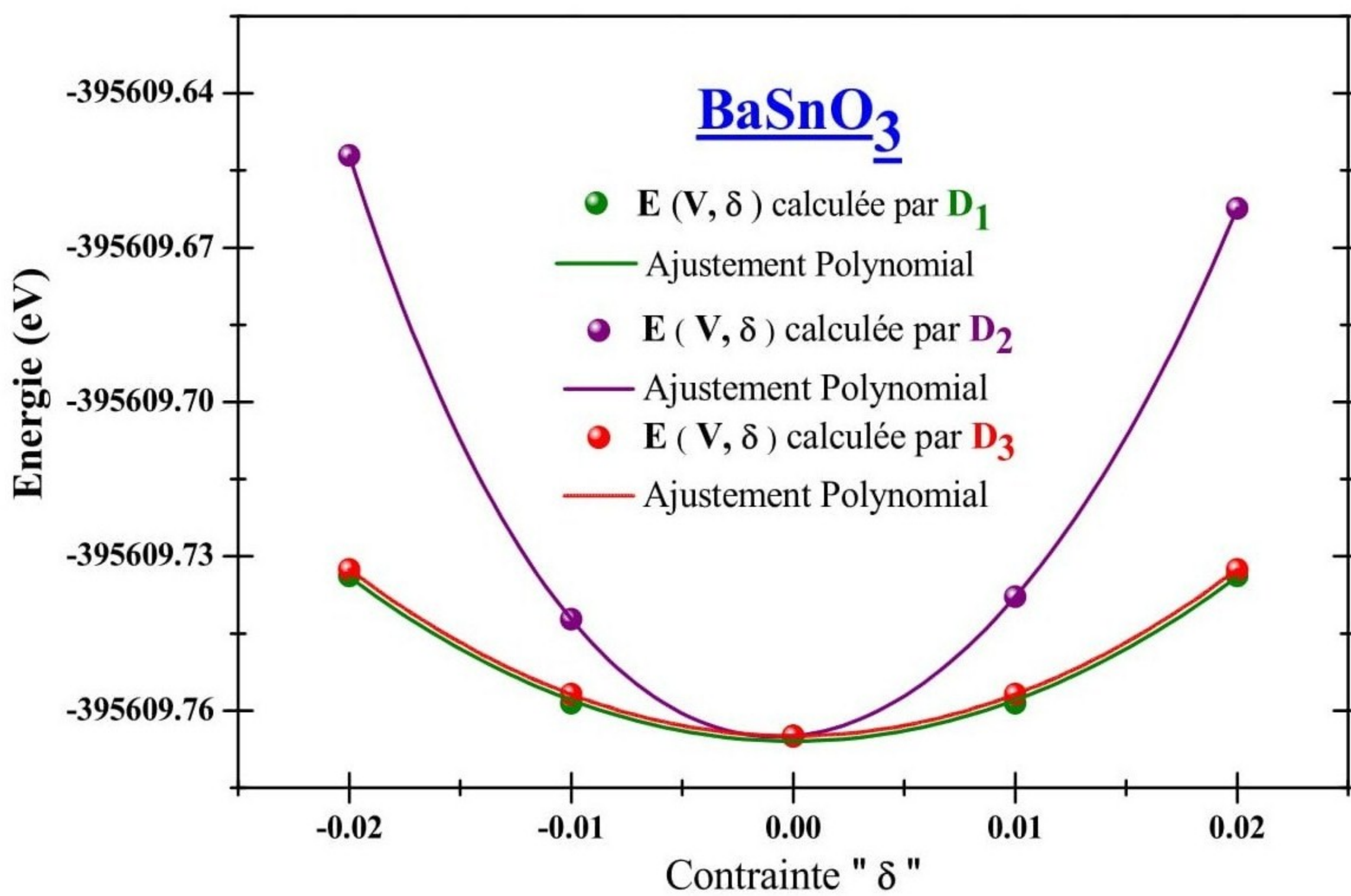


Figure III-5 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique **D₁**, cubique **D₂** et monoclinique **D₃** pour le composé BaCrO₃-Perovskite.



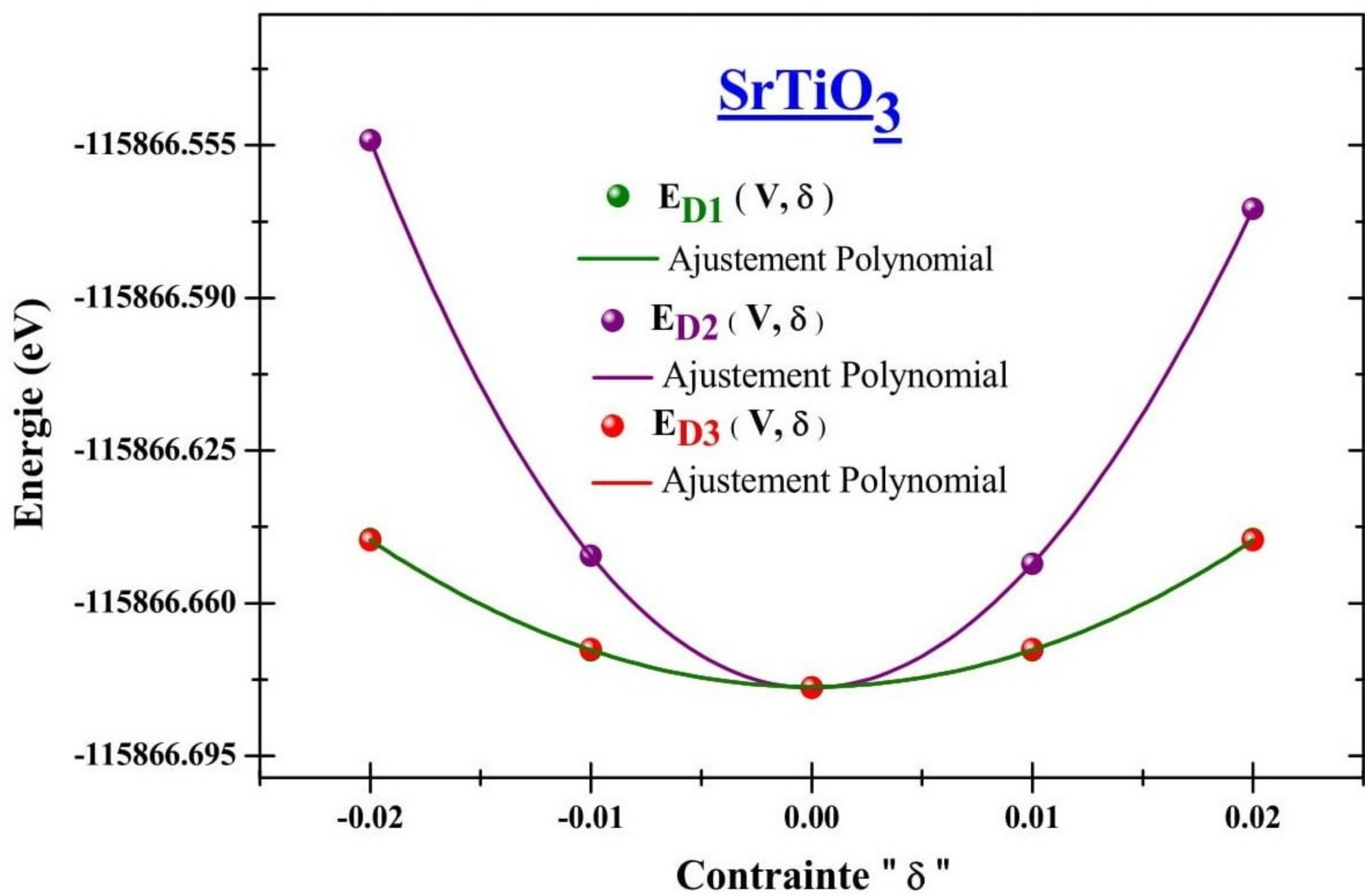
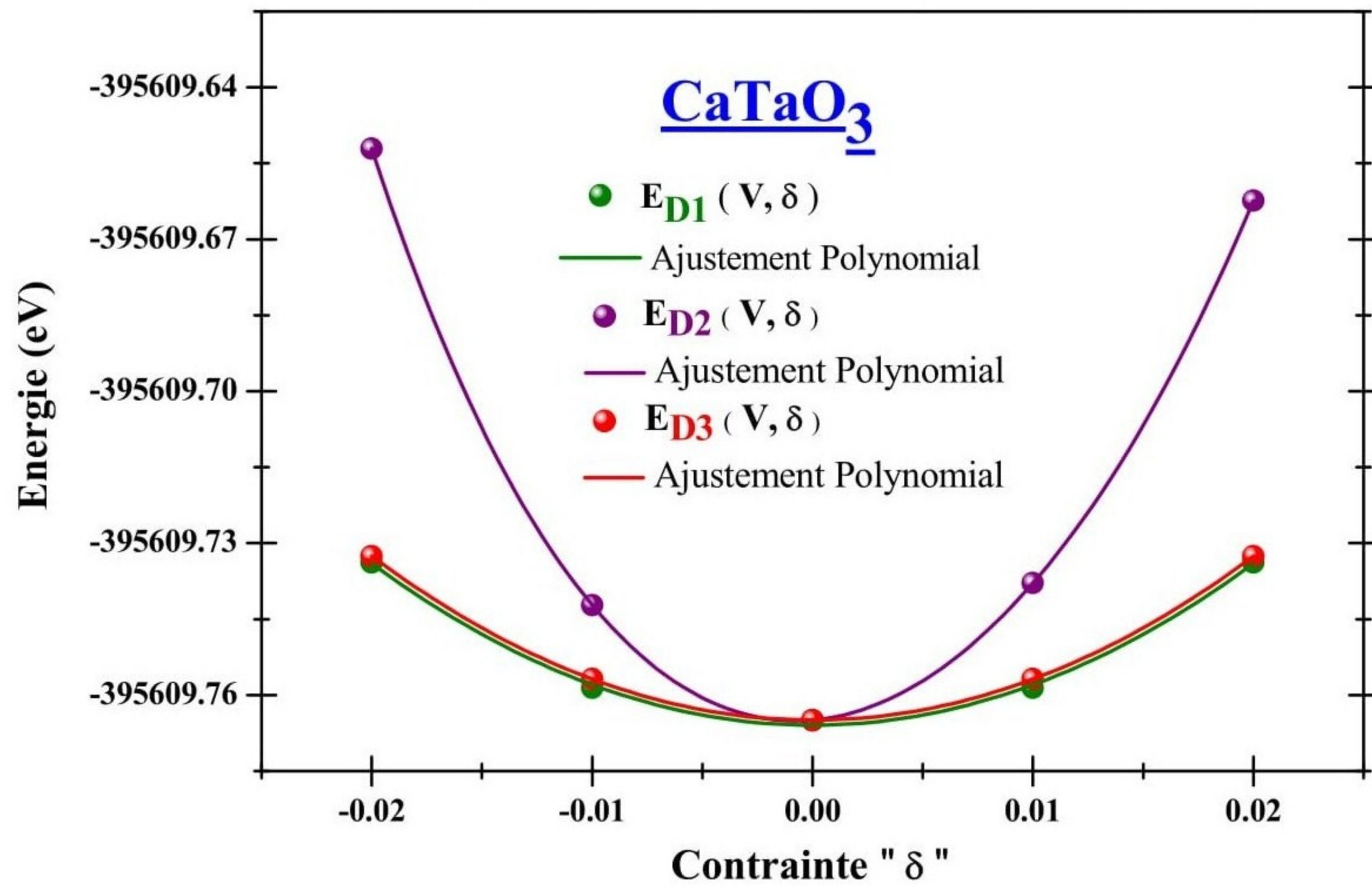


Figure III-6 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » pour les composés pérovskites de type ABO_3 [BaSnO₃, CaTaO₃ et SrTiO₃]

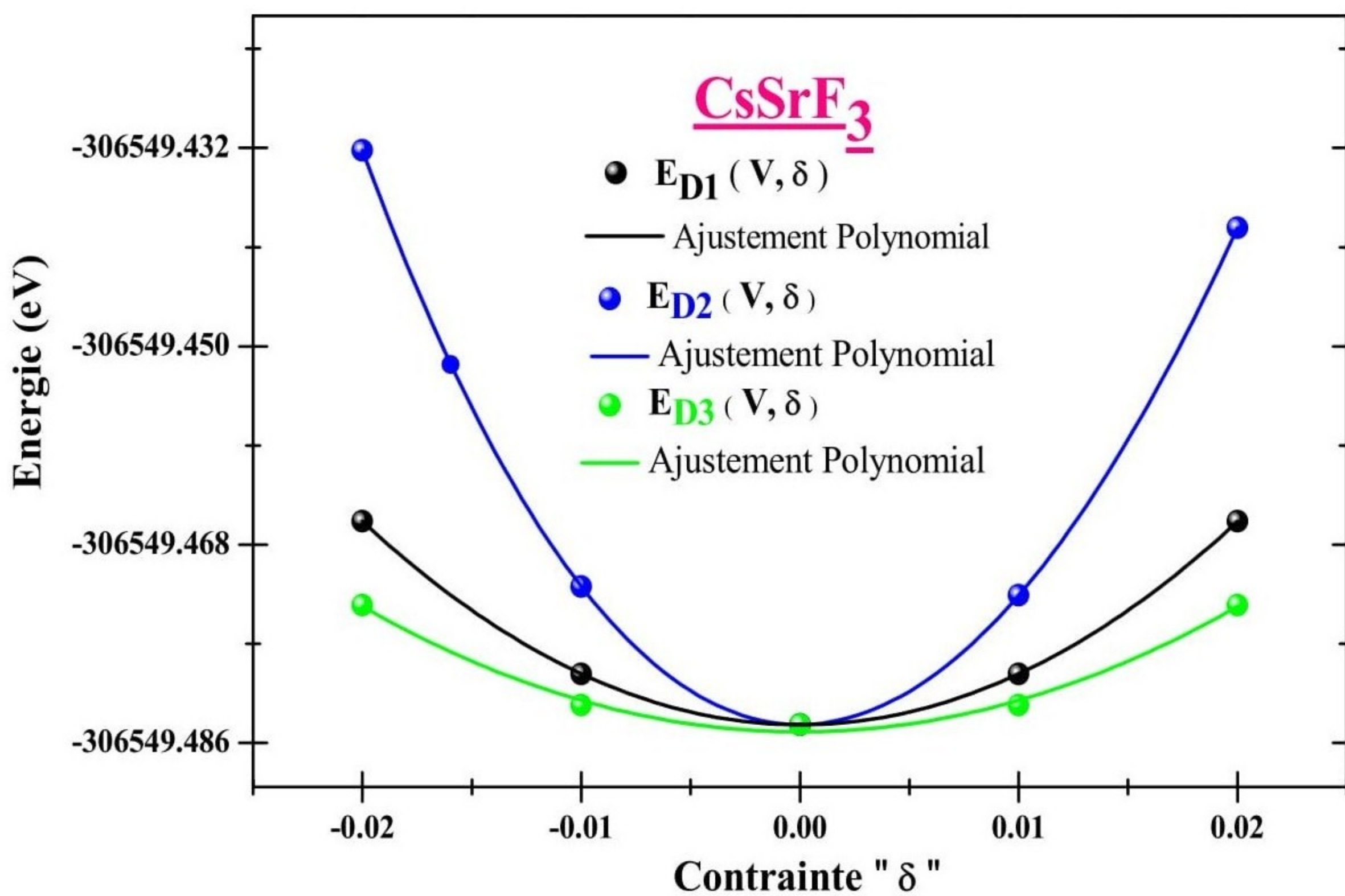
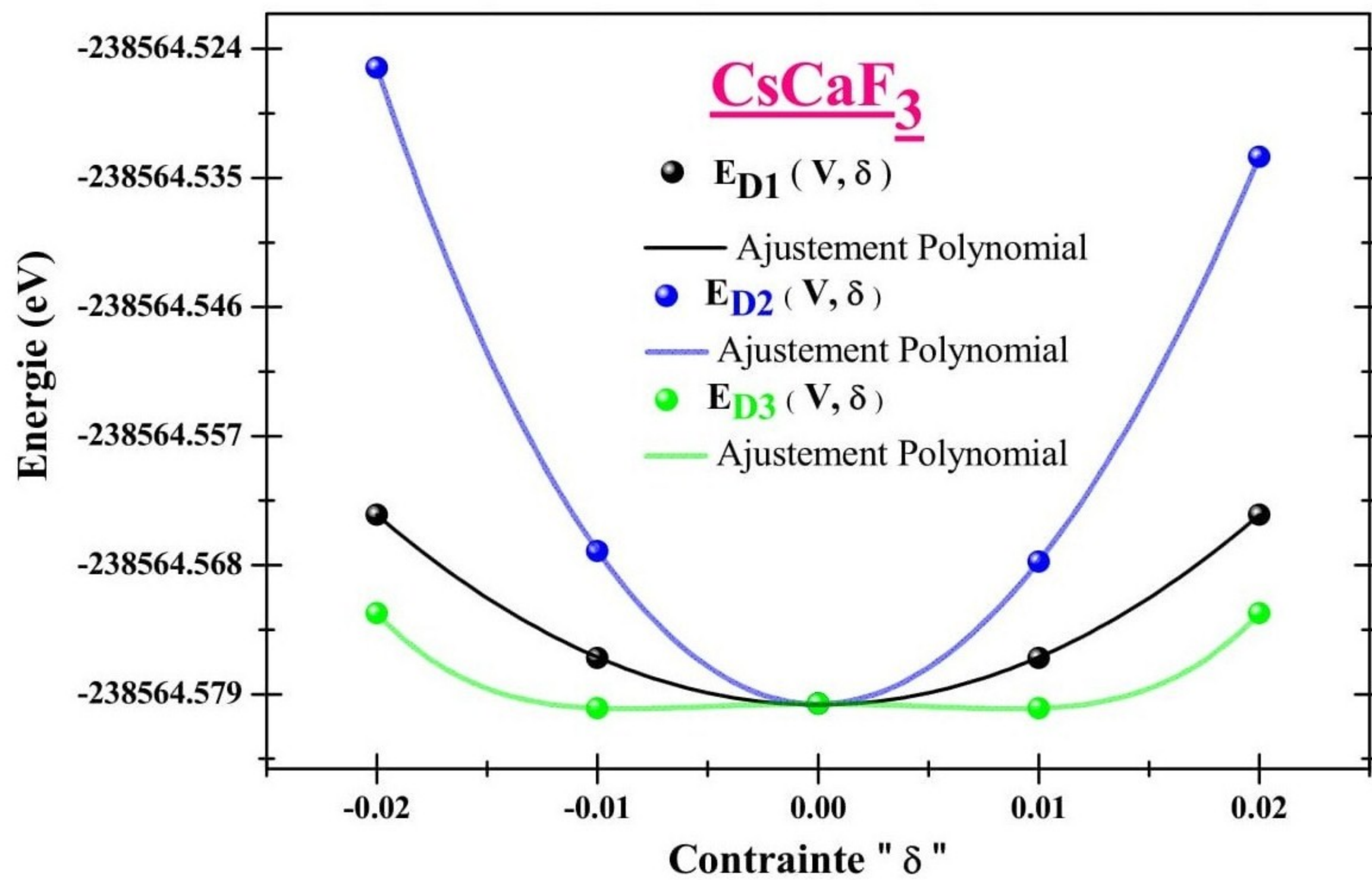


Figure III-7 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » pour les composés fluoropérovskites ABF_3 [CsCaF₃ et CsSrF₃]

Tableau III-5 : Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa) et module de compressibilité B_0 calculés pour les matériaux pérovskites ABX_3 comparées avec d'autres résultats.

Matériaux	Références	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B_0
BaCmO₃	GGA-PBE	213.2294	67.5323	46.9910	116.098
	GGA-PBEsol	244.2029	47.9394	48.7272	169.9508
	Expérimental	-	-	-	-
	Théorie	-	-	-	-
BaSnO₃	GGA-PBE	248.9832	74.2717	88.6410	132.5088
	GGA-PBEsol	293.5734	82.9543	95.2365	153.1606
	Expérimental	-	-	-	-
	Théorie	285.2 ^c 358.5 ^c	68.5 ^c 93.5 ^c	84.3 ^c 110.3 ^c	140.7333 ^c 181.8333 ^c
CaTaO₃	GGA-PBE	388.9666	85.9218	31.277	186.9367
	GGA-PBEsol	426.2918	88.5256	18.0661	201.1143
	Expérimental	-	-	-	-
	Théorie	404.32 ^f	86.241 ^f	16.656 ^f	192.2673 ^f
SrTiO₃	GGA-PBE	319.6071	96.4637	109.7693	170.8448
	GGA-PBEsol	359.0489	101.6472	112.8771	187.447
	Expérimental	317.2 ^o	102.5 ^o	123.5 ^o	174.0666 ^o
	Théorie	311.08 ^h 312.9 ^g 319.3 ^g	99.04 ^h 98.0 ^g 97.5 ^g	107.66 ^h 113.4 ^g 113.0 ^g	169.72 ^h 169.6333 ^g 171.4333 ^g
CsCaF₃	GGA-PBE	90.9896	24.1964	18.9740	46.4608
	GGA-PBEsol	98.9254	26.0714	21.3912	50.3560
	Expérimental	-	-	-	-
	Théorie	91.16 ^k 99.875 ^l	24.88 ^k 23.560 ^l	23.18 ^k 25.040 ^l	46.9733 ^k 48.9983 ^l
CsSrF₃	GGA-PBE	81.9002	16.4989	20.1817	38.2993
	GGA-PBEsol	94.4098	17.2082	11.9448	42.9420
	Expérimental	-	-	-	-
	Théorie	84.83 ^l 81.30 ^l	16.09 ^l 17.90 ^l	14.63 ^l 14.26 ^l	39.0033 ^l 39.0333 ^l

^c Ref.[5] , ^f Ref.[6] , ^o Ref. [48] , ^h Ref. [7], ^g Ref. [21], ^k Ref.[9], ^l Ref.[8].

Tableau III-6 : les valeurs du facteur d'anisotropie **A**, le modules de cisaillement **G(GPa)**, le module de Young **E** , le coefficient de Poisson **v** et le rapport **B/G** calculés par **GGA** et comparées par d'autres calculs.

Matériaux	Références	A	G	E	v	B / G
BaCmO₃	GGA-PBE	0.6450	147.6902	57.3340	0.28798	2.02494
	GGA-PBEsol	0.4956	153.237	58.686	0.293	1.1090
	Expérimental	-	-	-	-	-
	Théorie	-	-	-	-	-
BaSnO₃	GGA-PBE	1.0147	88.126	216.403	0.227	1.5036
	GGA-PBEsol	0.9043	99.025	244.402	0.234	1.5036
	Expérimental	-	99.9 ^b	244 ^b	-	-
	Théorie	0.7780 ^c	118.7 ^c 93.2 ^c 84 ^d	229.1 ^c 292.4 ^c 207 ^d	0.232 ^c 0.229 ^c 0.233 ^d	1.5096 ^c
CaTaO₃	GGA-PBE	0.2064	79.374	208.598	0.314	2.3551
	GGA-PBEsol	0.1069	78.392	208.133	0.327	2.5658
	Expérimental	-	-	-	-	-
	Théorie	0.1047 ^f	73.612 ^f	195.84 ^f	0.33 ^f	2.6119 ^f
SrTiO₃	GGA-PBE	0.9838	110.489	272.683	0.233	1.5724
	GGA-PBEsol	0.8770	119.206	295.068	0.237	1.5830
	Expérimental	-	-	-	-	-
	Théorie	1.0154 ^h	109.16 ^p	-	0.191 ^p	-
CsCaF₃	GGA-PBE	0.5681	24.742	63.036	0.273	1.8993
	GGA-PBEsol	0.5872	26.512	67.661	0.276	1.8777
	Expérimental	-	-	-	-	-
	Théorie	0.69 ^k 0.657 ^l	26.75 ^k 29.645 ^l	67.45 ^k 74.012 ^l	0.26 ^k 0.248 ^l	1.76 ^k 1.652 ^l
CsSrF₃	GGA-PBE	0.617	25.189	61.979	0.230	1.5204
	GGA-PBEsol	0.3094	22.606	57.694	0.276	1.8995
	Expérimental	-	-	-	-	-
	Théorie	0.43 ^k	19.99 ^k 20.52 ^k	51.00 ^k 52.61 ^k	0.270 ^k 0.28 ^k	1.89 ^k 1.95 ^k

^b Ref. [18] , ^c Ref. [5] , ^d Ref. [19] , ^f Ref. [6] , ^p Ref. [49] , ^k Ref.[9], ^l Ref.[8].

Tableau III-7 : les valeurs de vitesses du son : transversale V_t , longitudinale V_l et moyenne V_m (en $m s^{-1}$) et la température de Debye de Θ_D (K) calculés pour nos matériaux.

Matériaux	Références	V_t	V_l	V_m	Θ_D
BaCmO₃	GGA-PBE	2599.74	4796.99	2900.95	333.854
	GGA-PBEsol	2651.21	4953.41	2961.06	345.759
	Expérimental	-	-	-	-
	Théorie	-	-	-	-
BaSnO₃	GGA-PBE	3573.9	6018.78	3957.04	481.679
	GGA-PBEsol	3716.12	6304.45	4117.88	507.9
	Expérimental	3814 ^b	6373 ^b	-	522 ^b
	Théorie	3966 ^c 3689 ^c	6713 ^c 6220 ^c	4086 ^c 4393 ^c	551 ^c 496 ^c
CaTaO₃	GGA-PBE	3027.95	6293.22	3404.09	430.072
	GGA-PBEsol	2751.2	6219.33	3105.17	396.24
	Expérimental	-	-	-	-
	Théorie	-	-	-	-
SrTiO₃	GGA-PBE	4716.26	8003.22	3404.09	674.651
	GGA-PBEsol	4809.33	8202.78	5331.91	696.322
	Expérimental	-	-	-	-
	Théorie	-	-	-	-
CsCaF₃	GGA-PBE	2456.68	4450.76	2737.52	303.652
	GGA-PBEsol	2517.52	4526.43	2803.65	316.988
	Expérimental	-	-	-	-
	Théorie	2592 ^k 2370.90 ^l	4555 ^k 4719.17 ^l	2881 ^k 3031.21 ^l	308 ^k 336.955 ^l
CsSrF₃	GGA-PBE	2451.68	4172.12	2717.51	286.151
	GGA-PBEsol	2129.51	4000.64	2379.31	255.248
	Expérimental	-	-	-	-
	Théorie	2203 ^k 2221 ^k	3957 ^k 4030 ^k	2453 ^k 2475 ^k	265 ^k 287 ^k

^b Ref. [18], ^c Ref. [5], ^k Ref.[9], ^l Ref.[8].

III-6-Propriétés électroniques :

Cette partie de ce travail représente l'un de ses principaux objectifs, d'où nous allons essayer de mettre en évidence les comportements électroniques des pérovskites et des fluoro-pérovskites choisies. Pour atteindre cet objectif, la détermination des structures des bandes électroniques dans les phases les plus stables des différents matériaux étudiés représente un moyen très performant qui permet leurs classifications électroniques. On sait très bien que les fonctionnelles semi-locales basées sur LDA/GGA donnent de faux comportements électroniques, car elles sous-estiment largement la valeur de l'énergie de gap [50,51]. Elles donnent aussi de faux comportements métalliques pour certains composés magnétiques, notamment les isolants de Mott et les composés à base des métaux de transition ou bien des terres rares et des actinides parce que ces fonctionnelles ne tiennent pas en compte les interactions de Coulomb et celles d'échange entre les électrons fortement corrélés [52].

Parmi les composés étudiés, on a BaCmO_3 qui contient un atome de Curium dont sa couche de valence ($7s^2 5f^7 6d^1$) contient sept 5f-electrons localisés dans des états pareillement remplis dont ils sont fortement corrélés. Les fonctionnelles semi-locales (LDA ou bien GGA) ne traitent pas avec précision les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux qui possèdent des électrons fortement corrélés. Les calculs basés sur ces fonctionnelles donnent généralement de fausses informations sur ces propriétés et qui sont en contradiction avec l'expérimentale (par exemple, ils montrent un comportement métallique pour des matériaux à base d'éléments lourds alors qu'ils sont isolants, semi-conducteurs ou bien demi-métalliques) [53].

Plusieurs modèles ont été proposés pour palier à ce problème dont la correction d'Hubbard apportée à la fonctionnelle GGA « $\text{GGA}+U_{\text{eff}}$ » et qu'on a utilisé dans notre travail [54]. Pour cette méthode, la connaissance de la valeur de $U_{\text{eff}} = U - J$ (avec U représentant le

terme d'interaction de Coulomb d'Hubbard et J le terme d'interaction d'échange de Hund) est indispensable. Leur estimation a été effectuée par deux méthodes : constrained LDA « cLDA » [55,56] et Constrained Random Phase Approximation « cRPA » [57,58].

La méthode cLDA (constrained LDA) est basée sur un calcul FP-(L) APW+lo d'où le terme d'Hubbard « U » et celui de Hund « J » qui peuvent être obtenus par une construction d'une super-cellule et par l'application des contraintes sur l'occupation électronique de l'atome de forte corrélation qui est considéré comme un atome impureté (Cm dans notre cas) et ceci par une considération des électrons fortement corrélés comme des électrons de cœur pour éliminer toutes les hybridations. Selon Anisimov et al. [55], le terme d'Hubbard « U » et celui de Hund « J » peuvent être déterminés par les relations suivantes [59,60]:

$$U^{cLDA} = \varepsilon_{f\uparrow} \left(n_{f\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{f\downarrow} = \frac{n}{2} \right) - \varepsilon_{f\uparrow} \left(n_{f\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{f\downarrow} = \frac{n}{2} - 1 \right) \quad \text{III.24}$$

Et

$$J^{cLDA} = \varepsilon_{f\uparrow} \left(n_{f\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{f\downarrow} = \frac{n}{2} - \frac{1}{2} \right) - \varepsilon_{f\downarrow} \left(n_{f\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{f\downarrow} = \frac{n}{2} - \frac{1}{2} \right) \quad \text{III.25}$$

Avec ; $\varepsilon_{f\uparrow}$ et $\varepsilon_{f\downarrow}$ représentent respectivement les énergies (valeurs propres) des états 5f spin-up et 5f spin-dn de l'atome de Curium (atome impureté).

Pour la méthode cRPA (Constrained Random Phase Approximation), une contrainte est appliquée sur la polarisation totale du système P et ceci par sa division en deux polarisations partielles ; une polarisation du sous-espace fortement corrélé P_f (dans notre cas c'est le sous-espace {5f}) et une polarisation du reste du système P_r , d'où [52,53]:

$$P = P_f + P_r \quad \text{III.26}$$

D'autre part, l'interaction de Coulomb entièrement filtrée peut être obtenue par la relation suivante [57,58] :

$$W = [1 - vP]^{-1}v \quad \text{III.27}$$

Avec v étant l'interaction sans filtre de Coulomb. En remplaçant l'équation III.26 dans III.27 on obtient [57,58]:

$$W = [1 - W_r P_f]^{-1} W_r \quad \text{III.28}$$

Avec W_r étant l'interaction filtrée partielle dépendante de la fréquence dont les interactions entre les électrons du sous-espace $\{5f\}$ choisi ne sont pas incluses. Selon Aryasetiawan et al. [58], on peut interpréter W_r comme l'interaction effective entre les électrons du sous-espace $\{5f\}$ choisi ou bien U dans le model d'Hubbard [57]. Finalement, la connaissance des éléments de la matrice des interactions de coulomb d'Hubbard « U » permet la connaissance des éléments de la matrice des interactions d'échange de Hund « J » [57].

Tableau III-8 montre les valeurs du terme de coulomb d'Hubbard « U » et celui d'échange de Hund « J » obtenues par les deux méthodes d'estimations cLDA et cRPA d'où on peut voir un large écart entre les valeurs obtenues et ceci est principalement dû à leurs fondements théoriques différents [61] et parce que ces méthodes sont très sensibles aux paramètres d'entrée utilisés. D'autre part, plusieurs travaux antérieurs ont testé et ont confirmé le succès de ces méthodes malgré leurs résultats différents, et puisque on n'a trouvé aucune valeur expérimentale pour la comparaison, nous espérons qu'il y'aura de futurs mesures expérimentales pour confirmer nos résultats ou bien pour expliquer l'écart trouvé. Après la détermination d' U_{eff} , les valeurs obtenues pour le terme de coulomb d'Hubbard « U » et celui d'échange de Hund « J », ont été utilisées pour prédire le comportement magnétique et électronique du composé BaCmO_3 .

On note que cette correction affecte seulement les orbitales 5f-Cm et elle ne corrige pas la large sous-estimation de l'énergie de gap par la fonctionnelle GGA. Pour tous les composés étudiés, et afin de bien estimer l'énergie de gap, on a opté pour le potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson (mBJ) [62]. Ce potentiel a été testé pour plusieurs familles de matériaux et il a montré un succès très remarquable. Malgré son succès, plusieurs paramétrages ont été effectués, d'où dans notre travail, on a utilisé celui de Jishi et al. [63] dédié aux matériaux pérovskites.

Les structures des bandes électroniques obtenues pour les différents matériaux sont montrées dans les **figures (III-9 ,10)**. On note que le chemin idéal pour la première zone de Brillouin pour les structures pérovskites est le suivant : R- Γ -X-M- Γ . D'après les résultats obtenus, les différentes méthodes (GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ) donnent la même topologie des bandes et la seule différence est la valeur de l'énergie de gap seulement.

D'après les **figures (III-10 ,11)**, on remarque que pour les composés BaSnO₃, SrTiO₃, CsCaF₃ et CsSrF₃, le niveau de Fermi est situé en haut de la bande de conduction avec l'absence d'un chevauchement des bandes ce qui montre un comportement semi-conducteur/isolant de ces composés. D'autres part, le haut de la bande de valence pour les pérovskites BaSnO₃ et SrTiO₃ est situé au point de haute symétrie R et le bas de la bande de conduction est situé au point de haute symétrie Γ , ce qui indique que le gap pour ces composés est de nature indirecte R- Γ . Pour les deux fluoro-pérovskites étudiées dans ce travail, le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés au même point de haute symétrie Γ , ce qui indique que leurs gaps sont de nature directe Γ - Γ .

Les différentes valeurs des énergies de gap qui sont obtenues par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ pour les différents composés semi-conducteurs/isolants sont regroupées dans **tableau III-11**. On remarque que pour tous les composés, les valeurs de l'énergie de gap qui sont obtenues par GGA-PBE et GGA-PBEsol sont similaires et sont en bon accord avec les valeurs théoriques qui sont obtenues par les même fonctionnelles mais pour le composé SrTiO₃, les valeurs trouvées par ces deux fonctionnelles sont largement sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales trouvées et par rapport à la valeur obtenue par mBJ. On note aussi que la valeur obtenue par mBJ est relativement proche des valeurs expérimentales trouvées. Ces résultats confirment ce qu'on a mentionné auparavant que les

fonctionnelles semi-locales sous-estiment largement l'énergie de gap, et mettent en évidence la performance du potentiel mBJ.

Pour le composé CaTaO_3 , le niveau de Fermi passe au dessus du bas de la bande de conduction ce qui indique que ce composé a un comportement métallique ce qui confirme les résultats antérieurs [6].

On a déjà trouvé que BaMnO_3 est un matériau ferromagnétique donc il est important de calculer ses moments magnétiques totaux et partiels. Le **tableau III-9**, montre que les approximations GGA et $\text{GGA}+U_{\text{eff}}$ (U_{eff} obtenu par cRPA et cLDA) donnent presque la même valeur du moment magnétique totale qui est proche de la valeur $\sim 6 \mu_B$. Cependant les valeurs des moments magnétiques partiels obtenues par GGA et $\text{GGA}+U_{\text{eff}}$ sont différentes tandis-que celles obtenue par $\text{GGA}+U_{\text{eff}}$ (U_{eff} obtenu par cLDA et cRPA) sont similaires. On note aussi que la valeur totale du moment magnétique est due principalement à la forte contribution de celle de l'atome de Mn.

D'après les figures de la structure de bandes obtenues par GGA et $\text{GGA}+U_{\text{eff}}$ (**Figure III-8**), on peut voir clairement que cette correction a fait déplacer le bas de la bande de conduction obtenu par GGA et qui est totalement la contribution des états f-Mn de spin-dn vers un autre niveau énergétique plus haut, ce qui élargit l'écart entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. On note aussi que cette correction a légèrement changé le haut de la bande de valence (spin up et dn) vers un niveau énergétique plus haut. D'après la **figure III-8** qui est obtenue par $\text{GGA}+U_{\text{eff}}$, on remarque que le niveau de Fermi passe par le milieu du haut de la bande de valence des états de spin Up et en dessus de celui des états de spin Dn, ce qui indique qualitativement que BaMnO_3 a un comportement demi-métallique.

Il est important d'analyser les contributions des différents états qui forment le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction qui sont responsables de plusieurs propriétés physiques. Pour les composés non-magnétiques (**figure III-12,13**), le haut de la bande de valence est dominé principalement par les états p de Fluor pour les Fluoropérovskites ou bien d'oxygène pour les pérovskites avec une faible contribution des états p des autres éléments pour le composé CsCaF₃ et des états p et d des autres éléments pour le reste des composés non-magnétiques .

Pour BaCmO₃, d'après la **figure III-11** de la densité d'états partielle, on peut voir clairement que les courbes pour les deux spins sont largement différentes ce qui montre le fort comportement ferromagnétique de ce composé. D'autre part, le niveau de Fermi passe en dessus du haut de la bande de valence pour les états de spin Dn alors qu'il passe par le milieu du haut de valence pour les états de spin Up ce qui indique un comportement demi métallique de ce composé et confirme les résultats précédents. Le haut de la bande de valence est constitué essentiellement par les états O-p et les états Cm-f qui sont fortement hybridés avec une faible contribution des états Ba-p, Cm-p et Cm-d. Le bas de la bande de conduction est dû principalement aux états Ba-d, Cm-d, Cm-f et O-p.

On peut confirmer le caractère demi métallique du BaCmO₃ en calculons la polarisation de spin 'P' basée sur la densité d'états totale au niveau de Fermi obtenue par les deux spins majoritaire et minoritaire et qui est donnée par l'expression suivante :

$$P = \frac{\rho \uparrow(\epsilon_F) - \rho \downarrow(\epsilon_F)}{\rho \uparrow(\epsilon_F) + \rho \downarrow(\epsilon_F)} \quad \text{III.29}$$

Avec : $\rho \uparrow(\epsilon_F)$ et $\rho \downarrow(\epsilon_F)$ étant les densités d'états totales pour le spin Up et Dn au voisinage du niveau de Fermi. D'après le **tableau III-10**, une valeur de la polarisation de spin de 100 %

est obtenue par toutes les approximations utilisées dans ce travail ce qui confirme le comportement demi-métallique de ce composé.

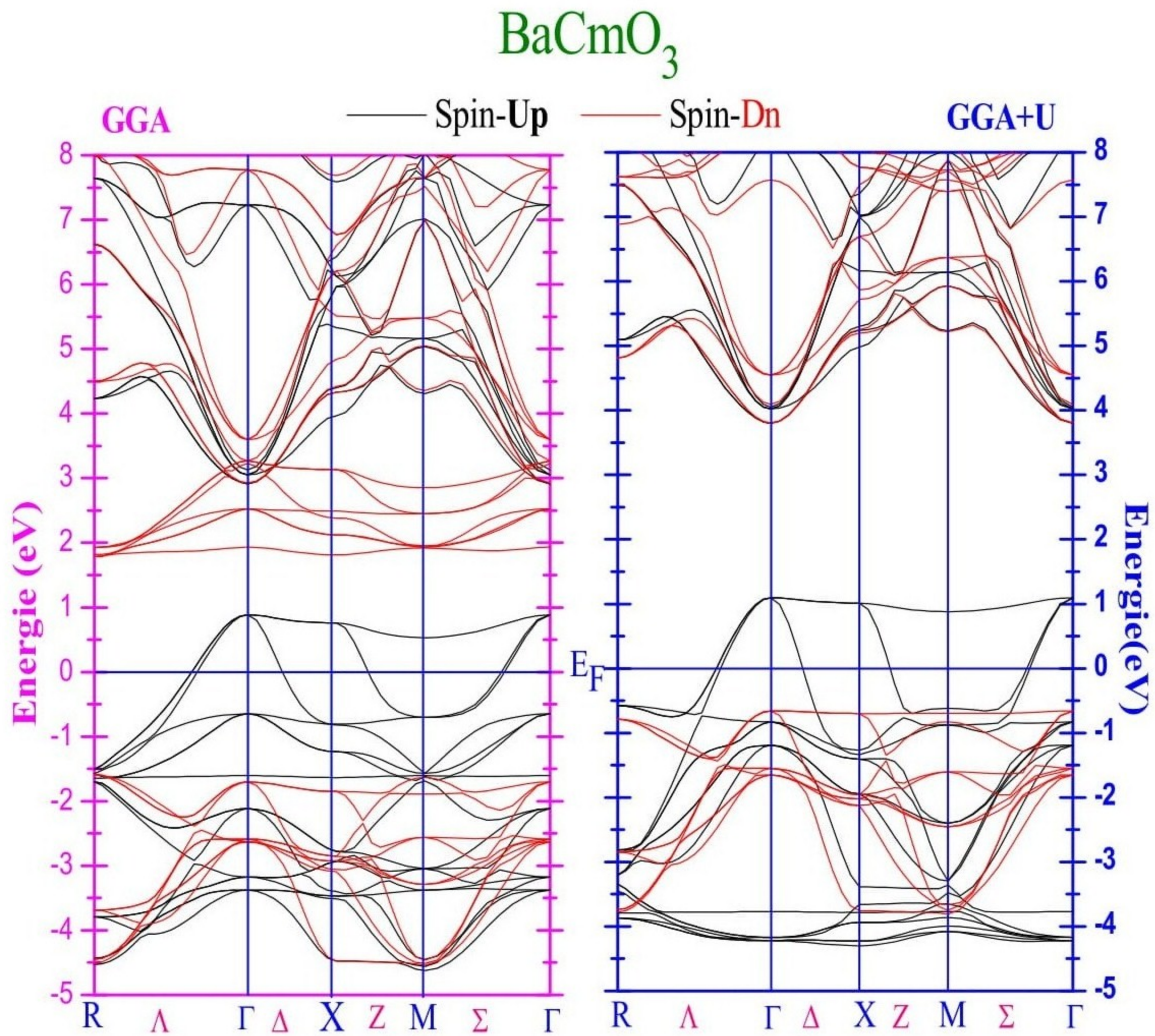


Figure III-8 : Structure de bande électronique de perovskite **BaCmO₃** calculée par **GGA** et **GGA+U**.

Tableau III-8 : L'interaction d'hubbard calculée «U» (eV) et les paramètres d'échange «J» (eV) de Hund utilisant la DFT contrainte «cLDA» et approximation de phase aléatoire contrainte "cRPA" pour BaCmO₃-Perovskite.

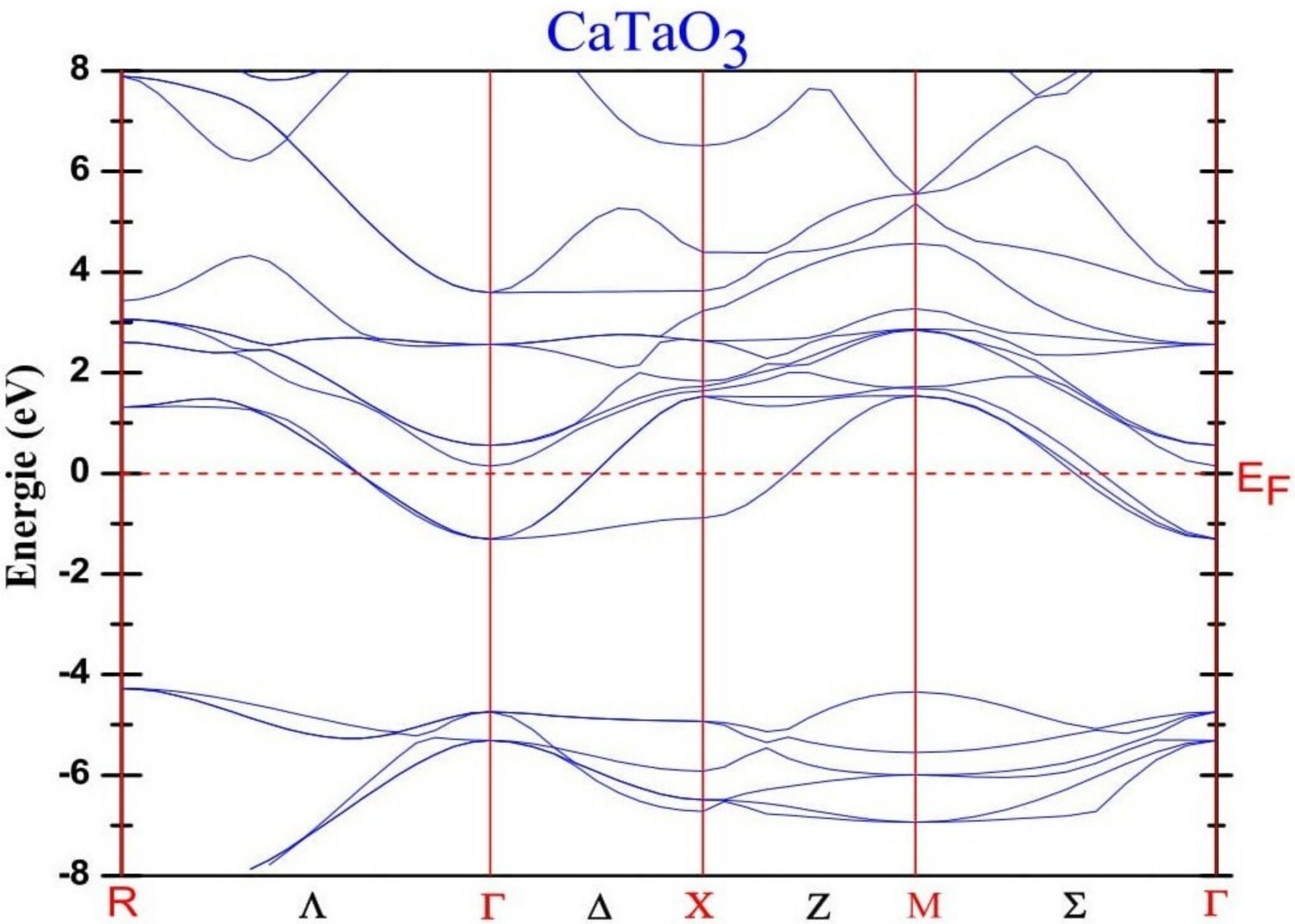
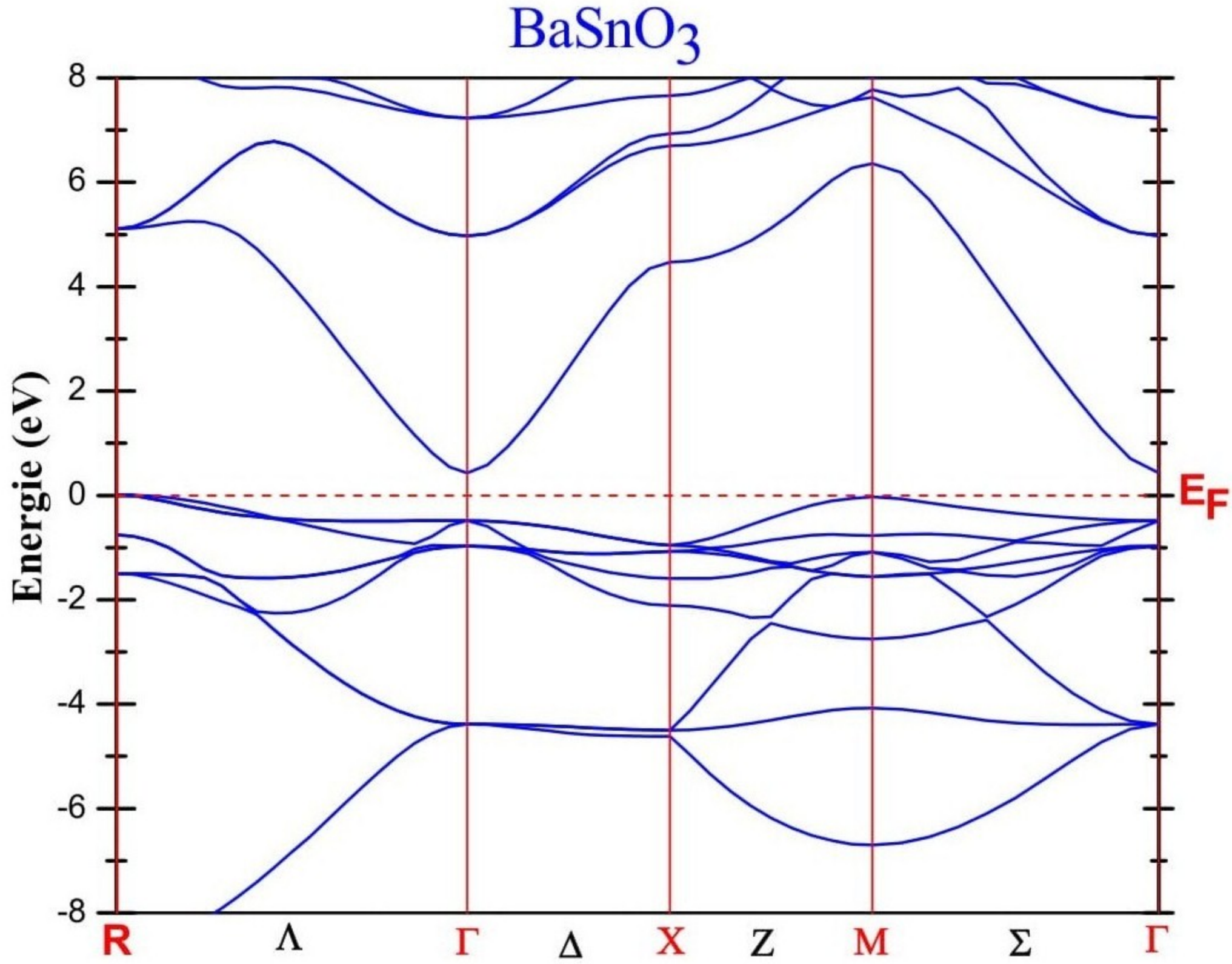
cLDA			cRPA		
U	J	U _{eff}	U	J	U _{eff}
6.1995	0.3357	5.8638	9.4905	0.5642	8.9263

Tableau III-9 : Moments magnétique totale et partielle calculés par GGA et GGA + U_{eff} pour perovskite BaCmO₃.

BaCmO₃	μ _{Ba}	μ _{Cm}	μ _O	μ _{Interstitial}	μ _{Total}
GGA	0.00608	5.86221	-0.06430	0.32472	6.00012
GGA+U _{eff} ^{cLDA}	0.00683	6.30503	-0.19948	0.28784	6.00128
GGA+U _{eff} ^{cRPA}	0.00717	6.43788	-0.23942	0.27328	6.00006

Tableau III-10 : Énergie de bande interdite (eV) et polarisation P de spin calculées par GGA et GGA + U_{eff} pour BaCmO₃-Perovskite.

BaCmO₃	Band-Gap (Γ-Γ)	Band-Gap-Up (Γ-Γ)	Band-Gap-Dn (Γ-Γ)	P %
GGA	2.0272	2.0272	3.6321	100 %
GGA+U _{eff} ^{cLDA}	2.5298	2.5298	4.5192	100 %
GGA+U _{eff} ^{cRPA}	2.6997	2.6997	4.4612	100 %



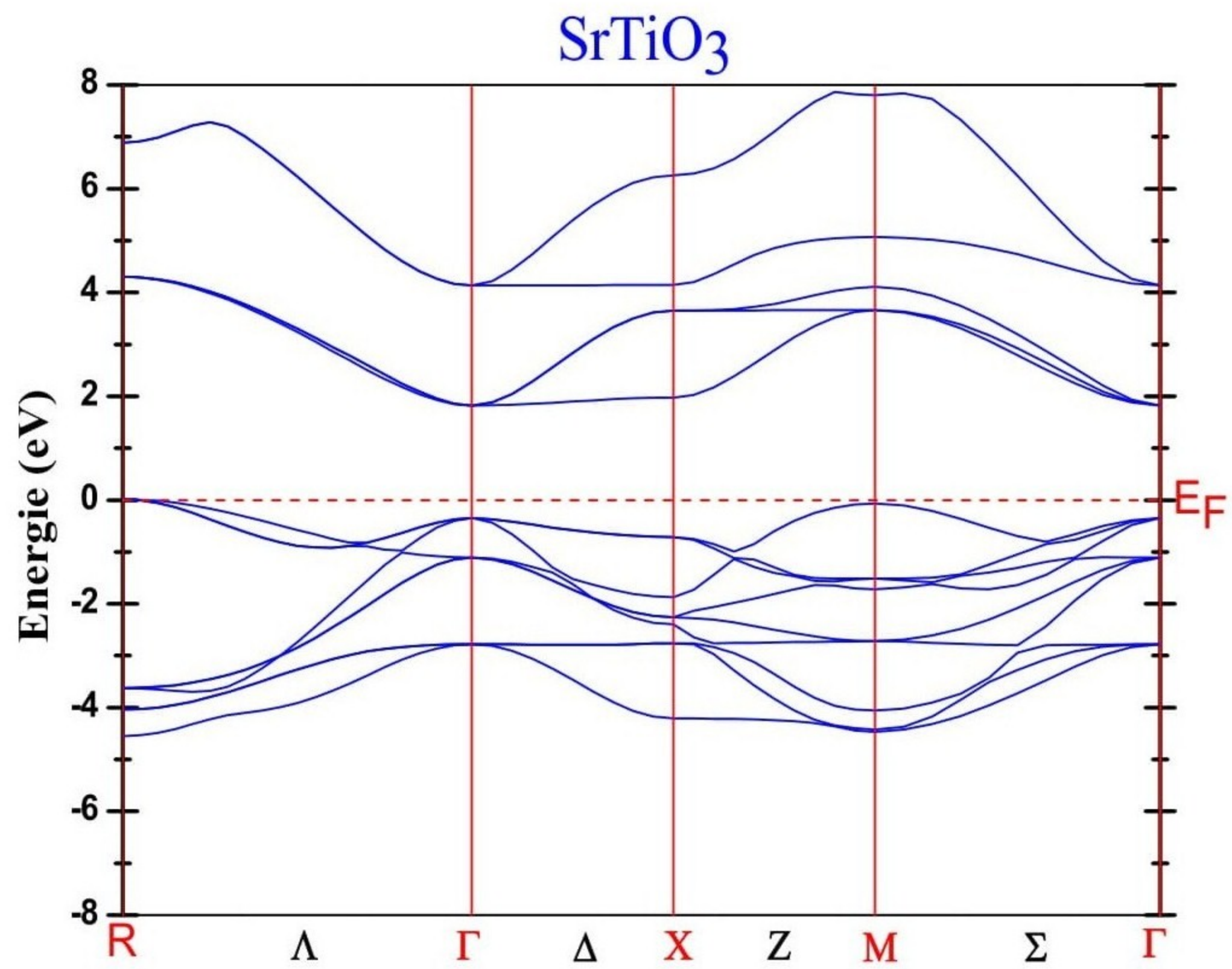


Figure III-9 : Structure de bande électronique des perovskites **BaSnO₃** , **CaTaO₃** et **SrTiO₃**

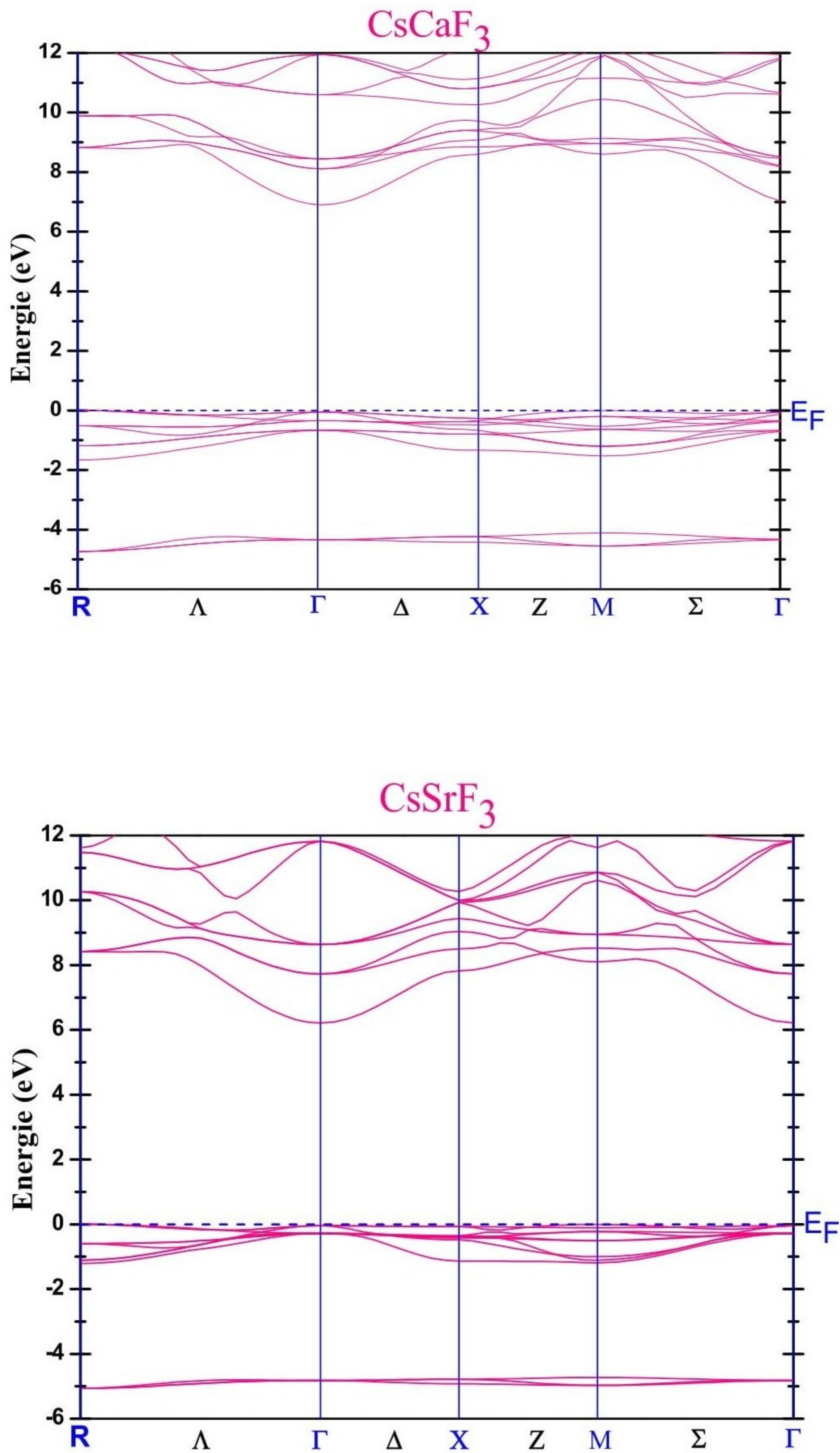


Figure III-10 : Structure de bande électronique des fluoro-pérovskites CsCaF_3 et CsSrF_3 .

Tableau III-11 : Energies de gap calculées par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ pour les composés BaSnO₃, SrTiO₃ et CsCaF₃, CsSrF₃.

Matériaux	Références	Eg (eV)	Nature de Gap
BaSnO₃	GGA-PBE	0.416	Indirect (R-Γ)
	GGA-PBEsol	0.795	
	mBJ	0.977	
	Expérimental	3.4 ^a	-
	Théorie	0.070 ^c 0.9722 ^c 0.4 ^b 0.74 ^b	Indirect (R-Γ)
SrTiO₃	GGA-PBE	1.8078	Indirect (R-Γ)
	GGA-PBEsol	1.8208	
	mBJ	2.727	
	Expérimental	1.92 ^h 3.3 ^d 3.25 ^e	- - Indirect (R-Γ)
	Théorie	1.74 ^h 1.82 ^h 1.89 ^e	Indirect (R-Γ)
CsCaF₃	GGA-PBE	6.958	Direct (Γ-Γ)
	GGA-PBEsol	6.804	
	mBJ	9.927	
	Expérimental	-	-
	Théorie	7.274 ^l 7.031 ^l	Direct (Γ-Γ)
CsSrF₃	GGA-PBE	6.256	Direct (Γ-Γ)
	GGA-PBEsol	6.804	
	mBJ	9.603	
	Expérimental	-	-
	Théorie	7.0 ^k 7.25 ^k 6.34 ⁱ	Indirect (R-Γ) Direct (Γ-Γ)

^a Ref. [64] , ^b Ref. [65] , ^d Ref. [66] , ^e Ref. [67] , ^l Ref. [68], ^c Ref. [5] , ^f Ref. [6] , ^h Ref. [7], ^k Ref.[9], ⁱ Ref.[8].

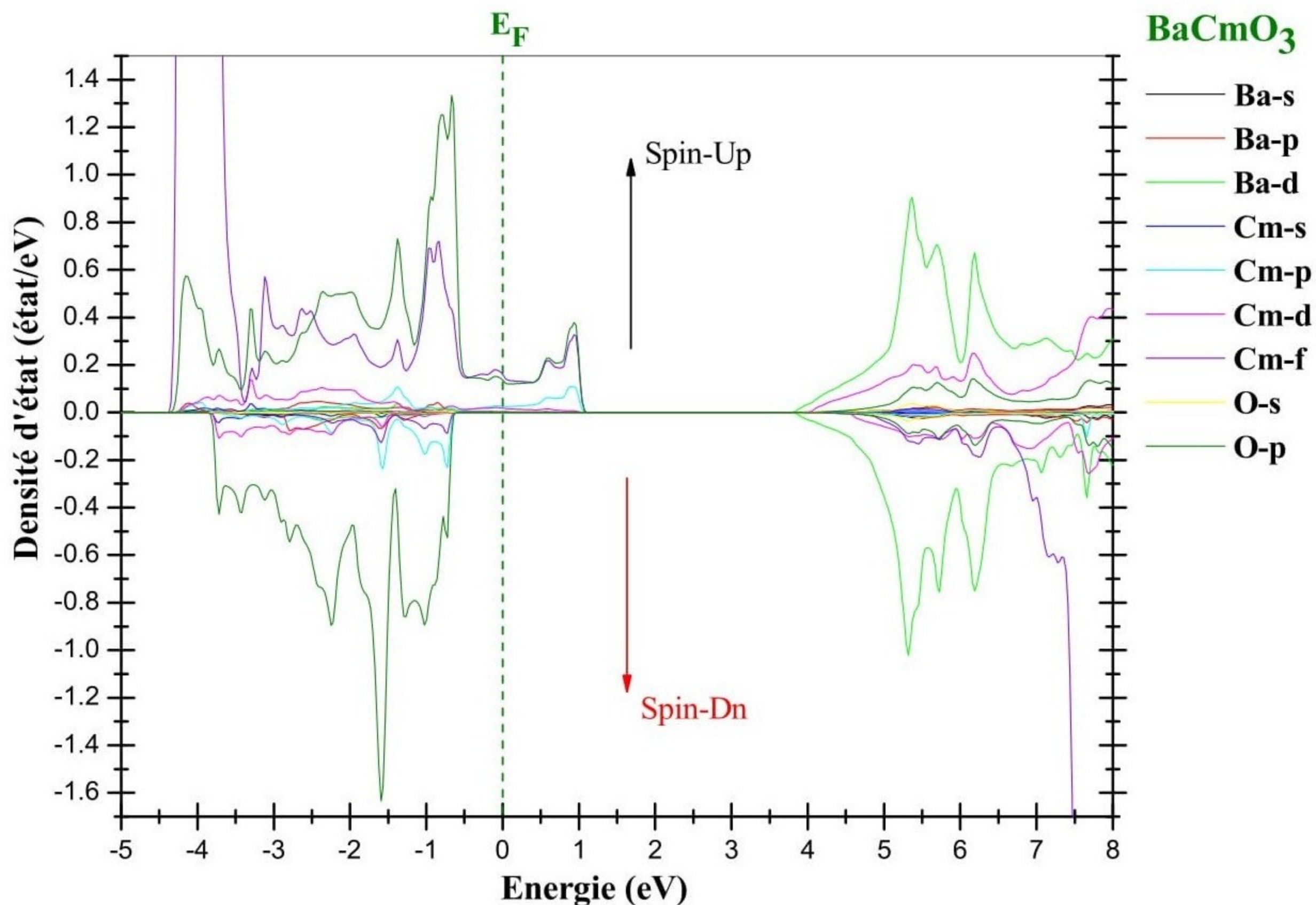
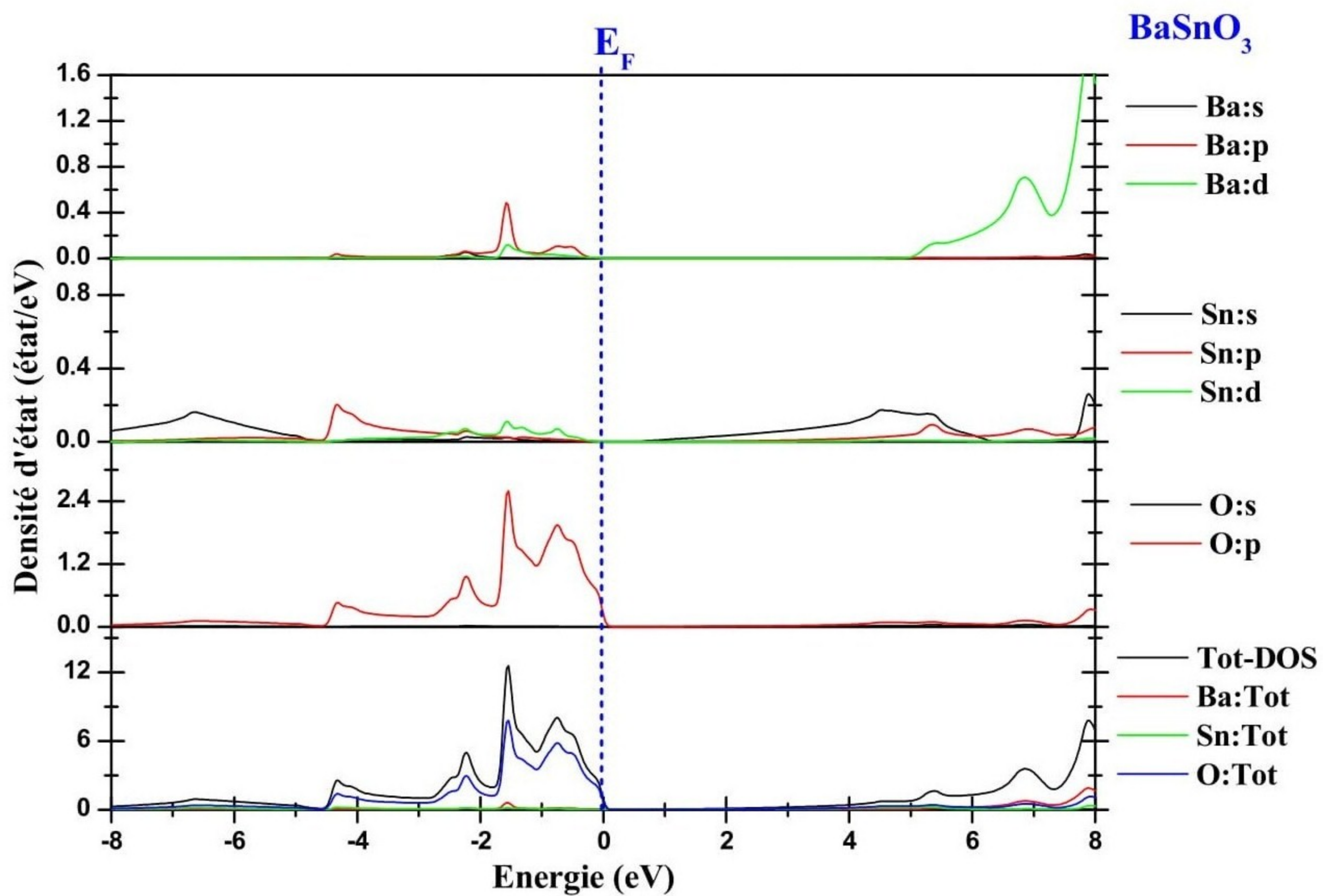


Figure III-11 : La densité d'états partielle du BaCrO₃.



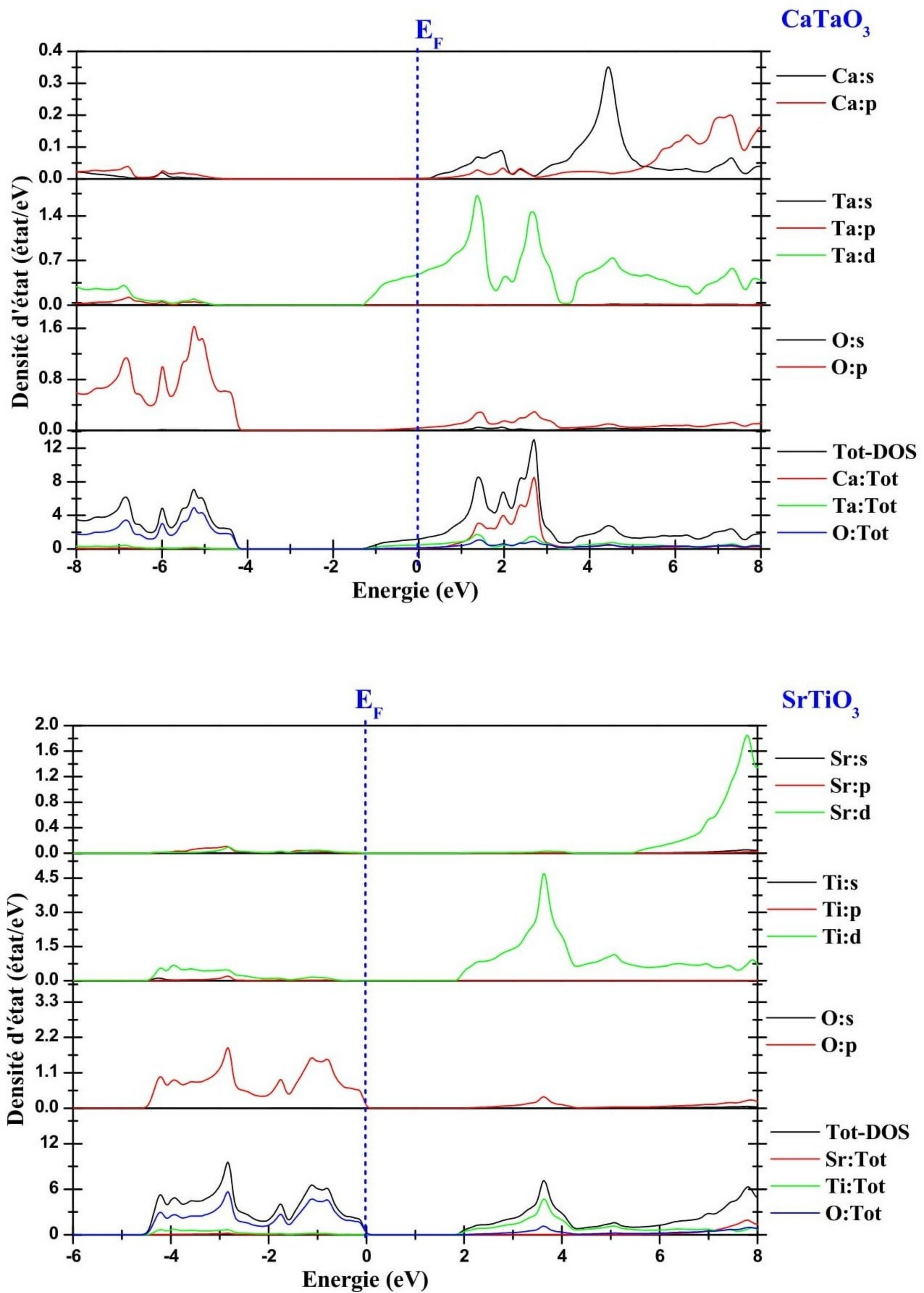


Figure III-12 : La densité d'états totale et partielle des composés pérovskites BaSnO_3 , CaTaO_3 et SrTiO_3 .

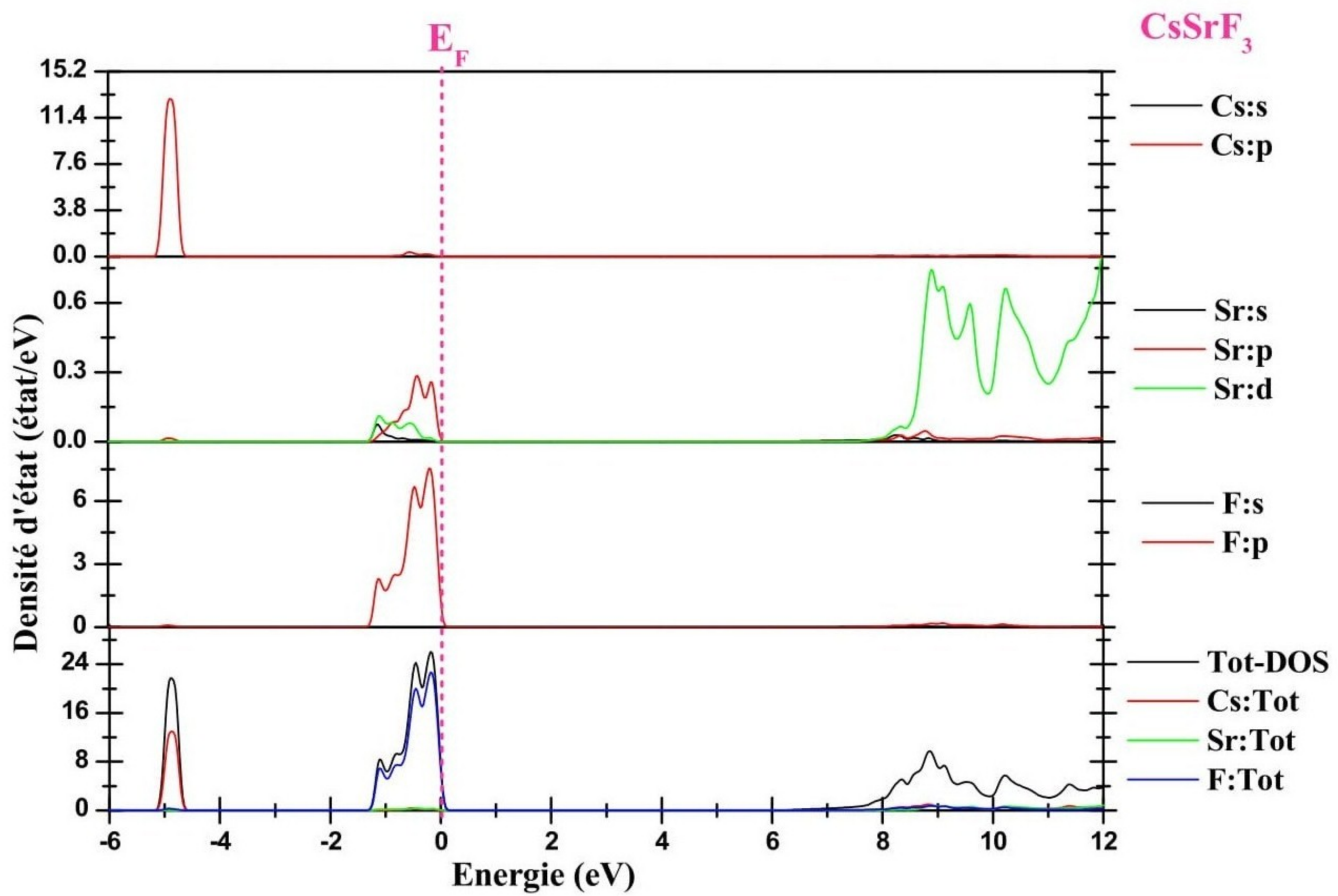
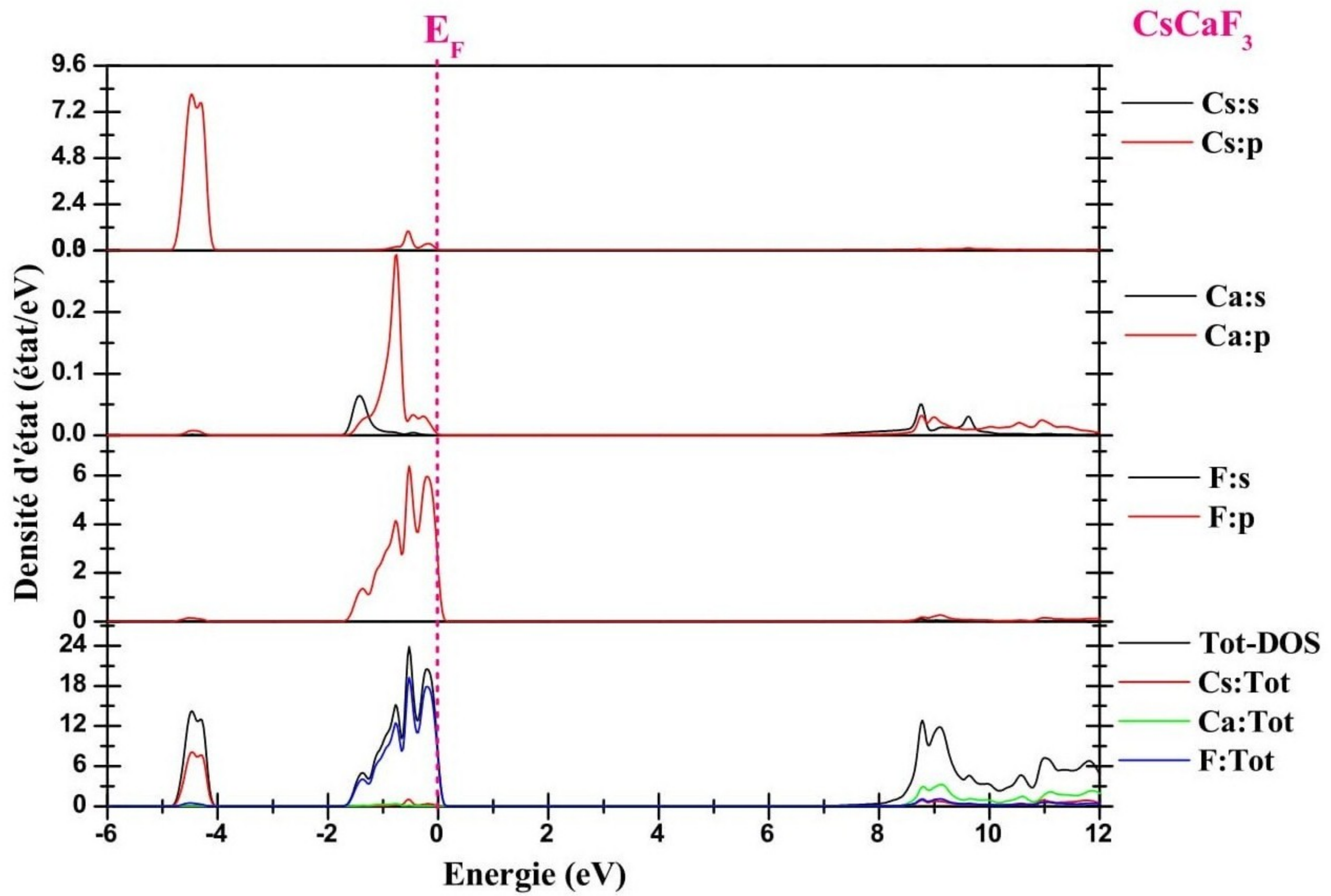


Figure III-13 : La densité d'états totale et partielle des composé fluoro-pérovskites **CsCaF₃** et **CsSrF₃**.

III-7-Propriétés thermodynamiques :

L'étude des propriétés thermodynamiques d'un matériau joue un rôle très important dans le domaine de la science des matériaux car elle permet de mettre en évidence ses comportements physiques sous l'effet de la pression hydrostatique et de la température. Le modèle de Debye est considéré parmi les modèles théoriques les plus performants pour réaliser cette étude, c'est pour cette raison qu'on l'a adopté dans notre travail. Ce modèle traite ces effets (température et pression hydrostatique) comme une absorption ou bien une perte de l'énergie ce qui influe directement sur les vibrations du réseau. Dans ce travail, en utilisant ce modèle qui est implémenté dans le code Gibbs[69], les effets de la pression et de la température sur le volume de la maille élémentaire, le module de compressibilité et la capacité calorifique des différentes pérovskites et fluoropérovskites étudiées ont été analysés.

L'état d'équilibre thermodynamique d'un solide à une pression et une température données est caractérisé par l'énergie minimale de Gibbs (fonction de Gibbs) qui est donnée par l'expression suivante [70-73] :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta(V), T] \quad \text{III.30}$$

Dans cette expression, $E(V)$, P , V et A_{vib} étant respectivement l'énergie totale, la pression hydrostatique, le volume de la maille correspondant à l'énergie totale et un terme de vibration.

Pour trouver le minimum de la fonction de Gibbs, il suffit de résoudre l'équation suivante :

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad \text{III.31}$$

La résolution de cette dernière équation permet la détermination de l'état d'équilibre thermodynamique à une pression et température données de tous les matériaux étudiés.

Commençant tout d'abord par l'effet de la température et de la pression sur le volume de la maille élémentaire pour les différents matériaux étudiés qui est représenté dans la **figure III-14**. D'après ces figures, on peut constater que pour tous les matériaux, leurs variations ont presque le même comportement. Pour une pression donnée, le volume augmente avec l'augmentation de la température, et c'est évident, car la température a tendance d'augmenter les vibrations du réseau ce qui augmente les distances interatomiques. Cette augmentation, pour une pression donnée, est presque linéaire qui augmente avec modération entre 0 et 100 K et plus rapide en dépassant cette dernière température. D'autre part, pour une température donnée, l'augmentation de la pression hydrostatique diminue le volume de la maille élémentaire car la vibration du réseau diminue ce qui diminue les distances interatomiques à cause de la perte de l'énergie thermique.

Les **Figures III-15** montrent les variations du module de compressibilité en fonction de la pression et de la température. Pour une pression donnée, toutes les variations, pour tous les matériaux, sont quasi linéaires qui diminuent légèrement entre 0 et 100 K et rapidement en dépassant 100 K car l'augmentation de la température augmente les vibrations du réseau ce qui diminue la rigidité des matériaux. D'autre part, pour une température donnée, l'augmentation de la pression augmente la valeur du module de compressibilité à cause de l'augmentation de la compacité des matériaux étudiés.

Les variations de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la pression hydrostatique et de la température sont montrées dans la **figure III-16**, d'où on peut remarquer qu'à basse température, pour les différentes pressions, la capacité calorifique est nulle pour 0 K. En augmentant la température, toutes les variations pour les différentes pressions augmentent avec un comportement quasi linéaire jusqu'à 100 k, puis il devient proportionnel à T^3 lorsque la température augmente. À très hautes températures, toutes les variations tendent vers la limite de Dulong-Petit qui représente la valeur de saturation. Les

valeurs de saturation obtenues pour les différents matériaux sont proches de la valeur théorique ($C_V \approx 3Nk_B$).

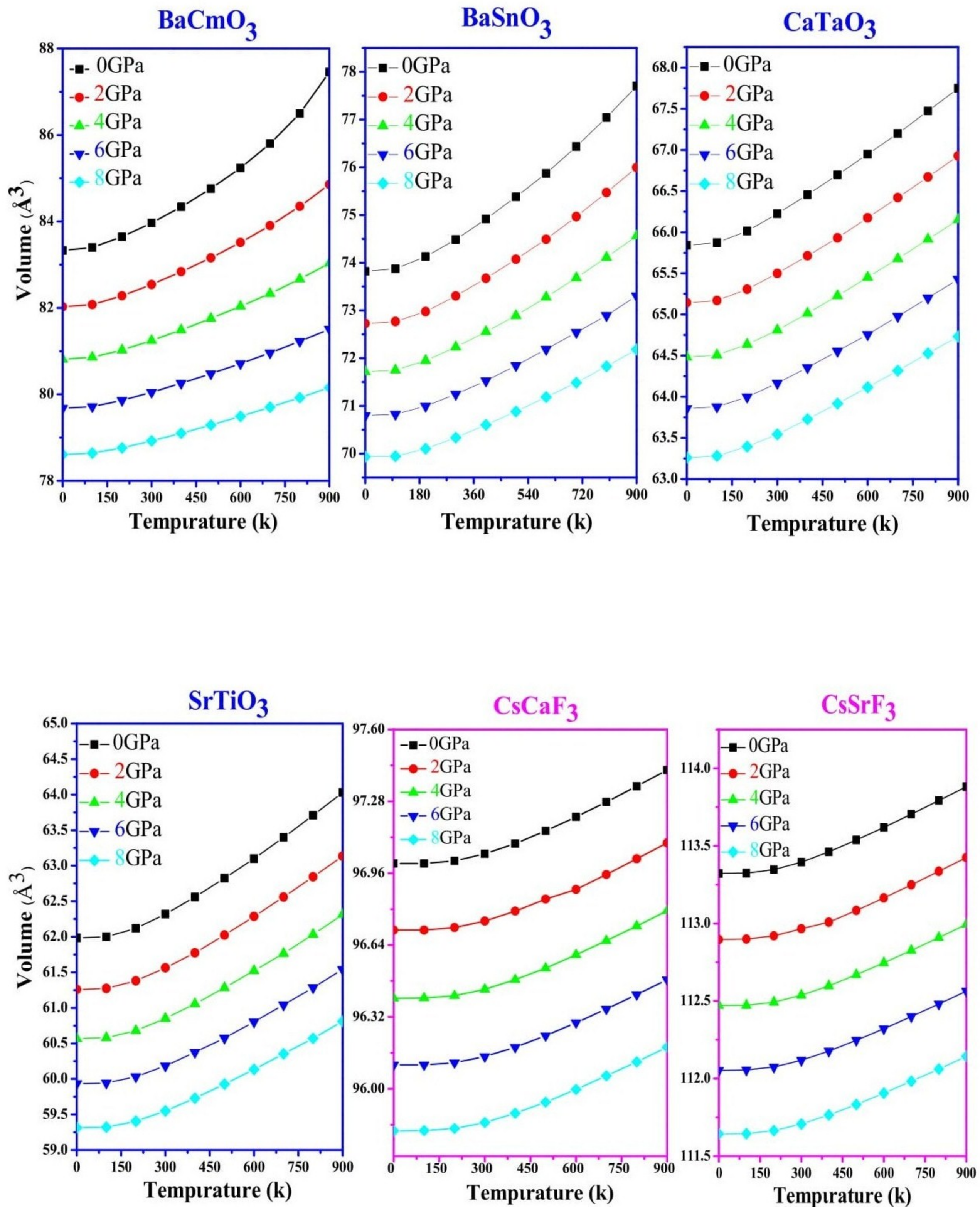


Figure III-14 : La Variation du volume en fonction de la température à différente pression pour les composés pérovskites et fluoro-pérovskites.

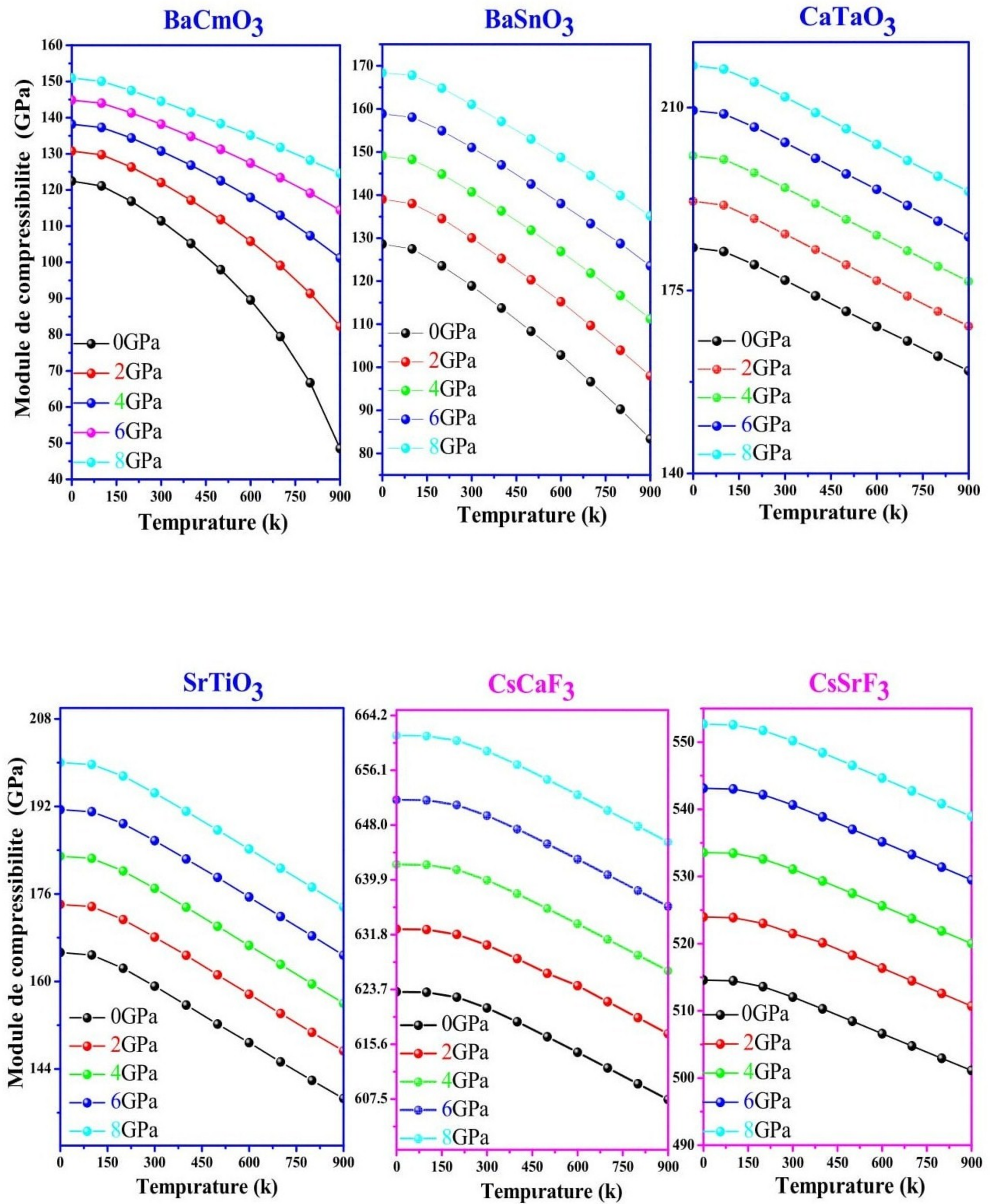


Figure III-15 : La variation du module de compressibilité en fonction de la température différente pression pour les composés pérovskites et fluoropérovskites.

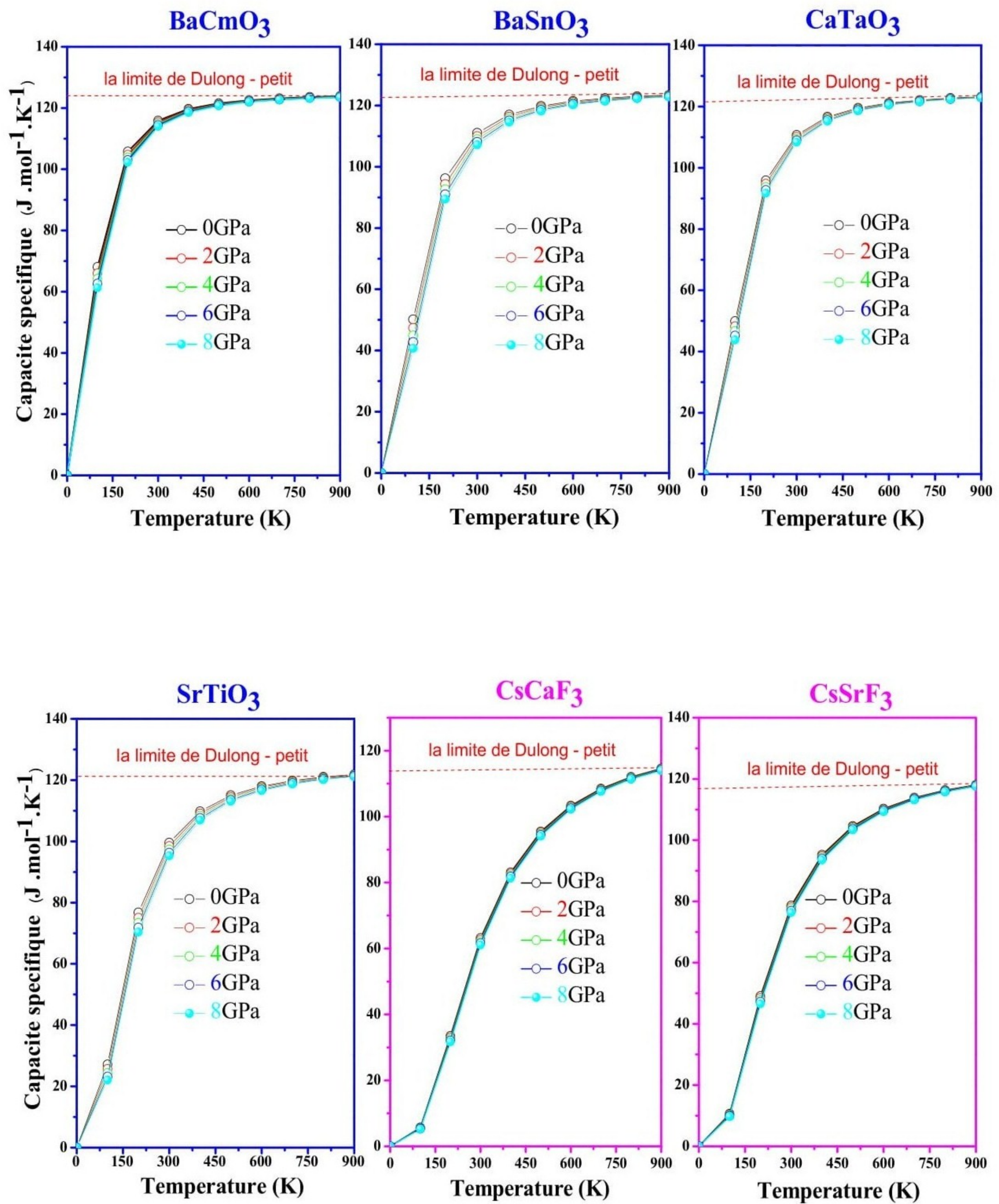


Figure III-16 : La variation de capacité spécifique C_V par rapport à la température à différentes pressions pour les composés pérovskites et fluoropérovskites.

Références Bibliographiques:

- [1] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
- [2] Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 185, 1007-1018 (2014).
- [3] A. Otero-de-la-Roza, M. A. Blanco, A. Martín Pendás and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 180, 157–166 (2009).
- [4] B.Sana, H.Bouafia, M.Hassan, A.Bouaza, B. Sahli, B.Djebour, S.Hiadi, B.Abidri / *Optik* 168 (2018) 196–207.
- [5] A. Bouhemadou, K. Haddadi / *Solid State Sciences* 12 (2010) 630–636.
- [6] Zahid Ali ^{a, *}, Imad Khan ^a, Iftikhar Ahmad ^a, M. Salman Khan ^a, S. Jalali Asadabadi^b / *Materials Chemistry and Physics* xxx (2015) 1-8 .
- [7] A. Boudali et al. / *Physics Letters A* 373 (2009) 879–884.
- [8] A. Meziani, H. Belkhir / *Computational Materials Science* 61 (2012) 67–70.
- [9] B. Ghebouli et al. / *Solid State Sciences* 14 (2012) 903-913.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.K. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 339.
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof / *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996)3865
- [12] H. Bouafia et al. / *Computational Materials Science* 75 (2013) 1-8.
- [13] H. Bouafia et al. / *Superlattices and Microstructures* 82 (2015) 525-537.
- [14] P. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen / *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 16223.
- [15] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, (1944) 244.
- [16] G. I. Csonka, J. P. Perdew et al. PACS Numbers: 71.15.Mb, 31.15.E-, 71.45.Gm.
- [17] J. Fuger, et al., *J. Alloys Compd.* 200 (1993) 181–185.
- [18] T. Maekama, K. Kurosaki, S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* 416 (2006) 214.

- [19] E. Be' villon, A. Chesnaud, Y.Wang, G. Dezanneau, G. Geneste, J. Phys.: Condens.Matter 20 (2008) 145217.
- [20] M. Gasperin, Acta. Cryst. 11 (1958) 739.
- [21] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel, Comput. Mater. Sci. 29 (2004) 165.
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865
- [23] S. Salaun, M. Rousseau, Phys. Rev. B 51 (1995) 15867.
- [24] V. Luaña, A. Costales, A.M. Pendás, M. Flórez, V.M. García Fernández, Solid StateCommun. 104 (No. I.) (1997) 47–50.
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [26] H. Bouafia, et al., Superlattices Microstruct. 82 (2015) 525–537.
- [27] M. Born, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. 36 (1940) 160.
- [28] F.élix Mouhat, Franc, ois-Xavier Coudert, Phys. Rev. B 90 (2014) 224104
- [29] M. Born, K. Huang, Dynamics Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press, 1954.
- [30] Wallace, D.C.: Thermodynamics of Crystals. Willey, New York (1972)
- [31] M. Jamal, et al., Comp. Mater. Sci. 95 (2014) 592–599
- [32] M. Jamal, et al., J. Alloys Compd. 735 (2018) 569–579
- [33]A. Dorbane et al. / Solid State Sciences, 90 (2019) 56-67.
- [34] B. Sahli et al. / Journal of Alloys and Compounds 635 (2015) 163-172.
- [35] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic compounds: principle and practice, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischeir (Eds.), Principles, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [36] W. Voigt, Lehrbush der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [37] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.

- [38] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P. C. Schmidt, *Intermetallics* 11(2003) 23.
- [39] O. L Anderson , *J. Phys. Chem. Solids* 24, 909 (1963).
- [40] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11, 23 (2003).
- [41] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [42] M.J.Mehl, B.K.Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds: principle and practice*, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Principles*, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [43] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11 (2003) 23.
- [44] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.
- [45] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.
- [46] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [47] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley, New York, 1972.
- [48] R.O. Bell, G. Rupprecht, *Phys. Rev.* 129 (1963) 90.4.
- [49] I.R. Shein et al. / *Solid State Sciences* 10 (2008) 217e225.
- [50] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz / *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 7279.
- [51] S. Fahy, K. J. Chang, S. G. Louis, M. L. Cohen / *Phys. Rev. B*, 35 (1989) 7840.
- [52] L. Vaugier, H. Jiang, S. Biermann, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 165105.
- [53] V.I. Anisimov, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 767–808.
- [54] H. Jiang, et al., *Phys. Rev. B* 82 (2010) 045108.
- [55] G.K.H. Madsen, P. Novák, *Europhys. Lett.* 69 (2005) 777
- [56] Christian Spiel, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 115123.

- [57] L. Vaugier, H. Jiang, S. Biermann, Phys. Rev. B 86 (2012) 165105.
- [58] F. Aryasetiawan, et al., Phys. Rev. B 70 (2004) 195104.
- [59] V.I. Anisimov, et al., Phys. Rev. B 44 (1991) 943.
- [60] Loig Vaugier, Electronic structure of correlated materials from first principles: Hubbard interaction and Hund's exchange, in: Strongly Correlated [cond-mat.str-el]. Ecole Polytechnique X, 2011.
- [61] Bernard Amadon, Thomas Applencourt, Phys. Rev. B 89 (2014) 125110.
- [62] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009), 226401(1)–226401(4).
- [63] Radi A. Jishi et al. / J. Phys. Chem. C, 118 (2014) 28344–28349.
- [64] T. Maekama, K. Kurosaki, S. Yamanaka, J. Alloys Compd. 416 (2006) 214.
- [65] E. Moreira et al. / J. Appl. Phys. 112, 043703 (2012).
- [66] K. van Benthem, C. Elsässer, and R. H. French: J. Appl. Phys. 90 (2001) 6156.
- [67] K. van Benthem, C. Elsässer, and French / J. Appl. Phys., Vol. 90, No. 12, 15 December 2001
- [68] K. EPHRAIM BABU et al. / Springer. 2012
- [69] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, and R. Franco, J. Molec. Struct. Theochem. 368 (1996) 245.
- [70] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, and A. Martin Pendas, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [71] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco and A. Martin Pendas, J. Phys. Chem. 102.
- [72] E. Francisco, M.A. Blanco and G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 094107.
- [73] J.P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons déjà mentionné auparavant que l'objectif principal de notre thèse est de réaliser un travail complémentaire et comparatif aux travaux déjà réalisés sur une gamme de matériaux pérovskites et fluoropérovskites dont le choix est principalement basé, soit sur leurs importances industrielles et technologiques, soit sur le manque flagrant d'informations sur leurs plusieurs comportements physiques. La majorité des parties de ce travail ont été réalisées par la méthode FP-(L) APW+lo qui est implémentée dans le code WIEN2k. A la fin, on peut juger que notre travail a atteint tous les objectifs qu'on a tracés au début de sa réalisation. La publication de l'une de ses parties témoigne de l'originalité de ce travail. Les conclusions les plus pertinentes sont illustrées par partie dans les points suivants :

✓ Propriétés structurales :

Les grandeurs structurales, notamment la constante de réseau, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression qui sont obtenues par l'ajustement des courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume des mailles élémentaires des différents composés par l'équation de Murnaghan sont en accord avec les résultats antérieurs. L'étude de plusieurs phases magnétiques (FM, NM et AFM) du composé BaMnO_3 a permis de prédire pour la première fois que ce composé a un comportement ferromagnétique. Notons qu'on a utilisé deux fonctionnelles pour la réalisation de cette partie de notre travail (GGA-PBE et GGA-PBEsol) et en dépit des résultats obtenus, on n'a pas pu juger laquelle d'entre elles est la plus précise et c'est pour cette raison qu'on a décidé de les adopter ensemble pour la réalisation du reste de ce travail.

✓ Propriétés élastiques :

La stabilité mécanique des composés étudiés a été vérifiée par les critères de Born d'une structure cubique après l'estimation de leurs constantes élastiques par le modèle

CONCLUSION GENERALE

théorique implémenté dans le package IRelast qui est compatible avec le code WIEN2k. Plusieurs autres grandeurs mécaniques ont été prédites par la connaissance des constantes élastiques, notamment le module de Young, le module de cisaillement, la température de Debye, la fragilité et la ductilité et l'anisotropie élastique.

D'après les résultats du rapport de B/G qu'on a obtenus, on a trouvé que BaSnO₃ et SrTiO₃ sont fragiles tandis que CaTaO₃ et CsCaF₃ sont ductiles. Pour BaMnO₃ et CsSrF₃, les deux fonctionnelles ont données deux comportements contradictoires à cause de la différence entre les valeurs du module de cisaillement qu'on a trouvées par ces deux fonctionnelles.

Les résultats du facteur d'anisotropie de Zener ont montré que BaMnO₃, CaTaO₃, CsCaF₃ et CsSrF₃ sont élastiquement anisotropes tandis que le composé BaSnO₃ est élastiquement isotrope. Pour SrTiO₃, les deux valeurs obtenues par les deux fonctionnelles indiquent deux comportements différents, celle obtenue par GGA-PBE indique qu'il est isotrope, et celle obtenue par GGA-PBEsol indique qu'il est légèrement anisotrope.

✓ Propriétés électroniques :

Dans cette partie de ce travail, on a tout d'abord évoqué le problème de la sous-estimation de l'énergie de gap par les fonctionnelles semi-locales, comme on a expliqué pourquoi on a opté pour l'utilisation du potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson avec le paramétrage de Radi A. Jishi et al. . D'autre part, on a aussi expliqué la forte corrélation entre les électrons 5f-Cm du composé BaMnO₃ qui n'est pas prise en considération par les fonctionnelles semi-locales. Pour remédier à ce dernier problème, on a utilisé la correction d'Hubbard par l'estimation de son terme effectif U_{eff} par la méthode cLDA et on a utilisé la méthode GW qui est connue par sa grande précision. Les résultats obtenus ont montré que les composés BaSnO₃, SrTiO₃, CsCaF₃ et CsSrF₃ ont un comportement semi-conducteur/isolant

CONCLUSION GENERALE

tandis que CaTaO_3 a un comportement métallique et BaCmO_3 a un comportement demi-métallique.

✓ Propriétés thermodynamiques :

L'effet de la pression hydrostatique et de la température sur le volume de la maille élémentaire, le module de compressibilité et la capacité calorifique à volume constant des différents composés étudiés a été analysé en détails en utilisant le modèle de Debye.

Les résultats ont montré que le volume de la maille élémentaire pour les différents matériaux étudiés augmente quasi linéairement avec l'augmentation de la température. D'autre part, pour une température donnée, l'augmentation de la pression hydrostatique diminue le volume de la maille élémentaire car la vibration du réseau diminue ce qui diminue les distances interatomiques à cause de la perte de l'énergie thermique. Le module de compressibilité diminue quasi linéairement avec l'augmentation de la température car l'augmentation de la température augmente les vibrations du réseau ce qui diminue la rigidité des matériaux.

La capacité calorifique à volume constant C_v des différents matériaux étudiés augmente avec un comportement quasi linéaire jusqu'à 100 K, puis il devient proportionnel à T^3 lorsque la température augmente. À très hautes températures, toutes les variations tendent vers la limite de Dulong-Petit qui représente la valeur de saturation.

Résumé

L'objectif général de cette thèse est de développer une compréhension à l'échelle atomique des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des pérovskites et fluoropérovskites, une classe de matériaux très prometteurs pour la réalisation de nouveaux dispositifs multifonctionnels. Nous avons utilisé les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) selon les principes de base pour développer cette compréhension. La méthode FP-(L) APW+lo telle qu'implémentée dans le code WIEN2k est majoritairement utilisée dans la réalisation de ce travail.

Dans la partie structurale, les deux fonctionnelles (GGA-PBE et GGA-PBEsol) ont été utilisées à la fois pour donner une meilleure visibilité des résultats. En dépit de cette utilisation, il a été prédit pour la première fois que le composé BaCmO_3 a un comportement ferromagnétique.

L'étude de la partie élastique a montré que les composés BaSnO_3 et SrTiO_3 sont fragiles alors que CaTaO_3 et CsCaF_3 sont ductiles. D'autres parts, il a été montré que les composés BaCmO_3 , CaTaO_3 , CsCaF_3 et CsSrF_3 sont élastiquement anisotropes contrairement au composé BaSnO_3 qui est élastiquement isotrope.

Dans l'étude de la partie électronique, on a conclu que les composés BaSnO_3 , SrTiO_3 , CsCaF_3 et CsSrF_3 ont un comportement semi-conducteur/isolant. Le composé CaTaO_3 a un comportement métallique et BaCmO_3 a un comportement demi-métallique.

Les résultats principalement obtenus de la partie thermodynamique ont montré que la capacité calorifique à volume constant C_v des différents matériaux étudiés augmente avec un comportement quasi linéaire jusqu'à 100 K pour devenir proportionnel à T^3 lorsque la température augmente. À très hautes températures, toutes les variations tendent vers la limite de Dulong-Petit qui représente la valeur de saturation.

Abstract

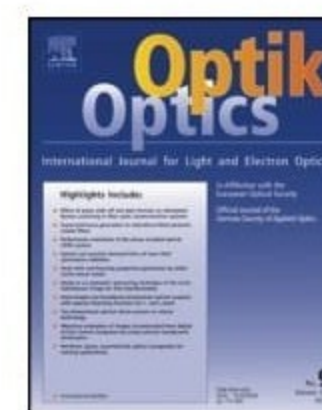
The general purpose of this thesis is to develop an atomic-scale understanding of the structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of some perovskites and fluoro-perovskites, a class of materials that are very promising for the realization of new multifunctional devices. We have used the density functional theory (DFT) calculations according to the basic principles to develop this understanding. FP-(L)APW+lo method as implemented in the WIEN2k code is mainly used in the realization of this work.

In the structural part, two functionals (GGA-PBE and GGA-PBEsol) have been used to give a better visibility of the results. Following this principle, it has been predicted for the first time that BaCmO₃ has a ferromagnetic behavior.

The study of the elastic part showed that BaSnO₃ and SrTiO₃ are fragile whereas CaTaO₃ and CsCaF₃ are ductile. On the other hand, it has been shown that BaCmO₃, CaTaO₃, CsCaF₃ and CsSrF₃ are elastically anisotropic, unlike the BaSnO₃ compound, which is elastically isotropic.

In the study of the electronic part, it was concluded that BaSnO₃, SrTiO₃, CsCaF₃ and CsSrF₃ have a semiconductor/insulator behavior. CaTaO₃ has a metallic behavior and BaCmO₃ has a half-metallic behavior.

The obtained results of the thermodynamic part showed that the heat capacity C_v of the various studied materials increases with an almost linear behavior up to 100 k to become proportional to T^3 when the temperature increases. At very high temperatures, all variations tend towards the Dulong-Petit limit which represents the saturation value.



Study of magnetic and optoelectronic properties of BaCmO₃-Cubic Perovskite after the estimation of Hubbard interaction and Hund's exchange parameters: GW and DFT + U investigations

B. Sana^{a,b}, H. Bouafia^{a,e,*}, M. Hassan^a, A. Bouaza^a, B. Sahli^a, B. Djebour^c, S. Hiadsi^c, B. Abidri^d

^a Laboratoire de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun, Tiaret 14000, Algeria

^b Laboratoire de Synthèse et Catalyse, Université Ibn Khaldoun, Tiaret 14000, Algeria

^c Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, département de génie physique, BP1505 El m'naouar, Oran, Algeria

^d Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Université Djillali Liabés, Sidi Bel-Abbes 22000, Algeria

^e Département des Sciences et de la Technologie, Faculté des Sciences Appliquées, Université Ibn Khaldoun, Tiaret 14000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 March 2018

Accepted 11 April 2018

Keywords:

BaCmO₃

WIEN2k

Hubbard interaction

Hund's exchange

Magnetic properties

Optoelectronic properties

ABSTRACT

The main objective of this work is the prediction of mechanical stability, magnetic and optoelectronic properties of BaCmO₃-Cubic Perovskite by FP-(L)APW + lo method which is implemented in WIEN2k code. The structural parameters and the elastic constants were determined using GGA as exchange-correlation functional and the energy analysis of the most stable magnetic phase showed that BaCmO₃ is ferromagnetic. The elastic properties confirmed the mechanical stability of this compound and by their knowledge; several related mechanical parameters were determined. This compound is based on Curium which has highly correlated electrons and since GGA semilocal functional does not accurately treat the electronic properties of this kind of compound, it has been corrected by the estimation of Hund's exchange "J" and Hubbard interaction "U" parameters by two different methods that are Constrained DFT "cLDA" and constrained Random Phase Approximation "cRPA". GW approximation with GGA + U as a starting point (GW@GGA + U) was also used for the prediction of the electronic properties of this compound and this choice is motivated by its proven success for this kind of study. The electronic properties have shown that BaCmO₃-Cubic Perovskite is a half-metal with a total magnetic moment of ~6 μ_B. The optoelectronic transitions between the valence band top and the conduction band bottom have been identified by an analysis of the real and imaginary part variations of the dielectric function.

© 2018 Elsevier GmbH. All rights reserved.

1. Introduction

Barium-based Perovskites BaXO₃ have been intensively studied and used in a wide range of applications that we cannot list them all. Perovskite family particularly that based on Barium is abundant in nature and constitutes a significant part

* Corresponding author at: Laboratoire de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun, Tiaret 14000, Algeria.
E-mail address: bouafia.hamza@univ-tiaret.dz (H. Bouafia).

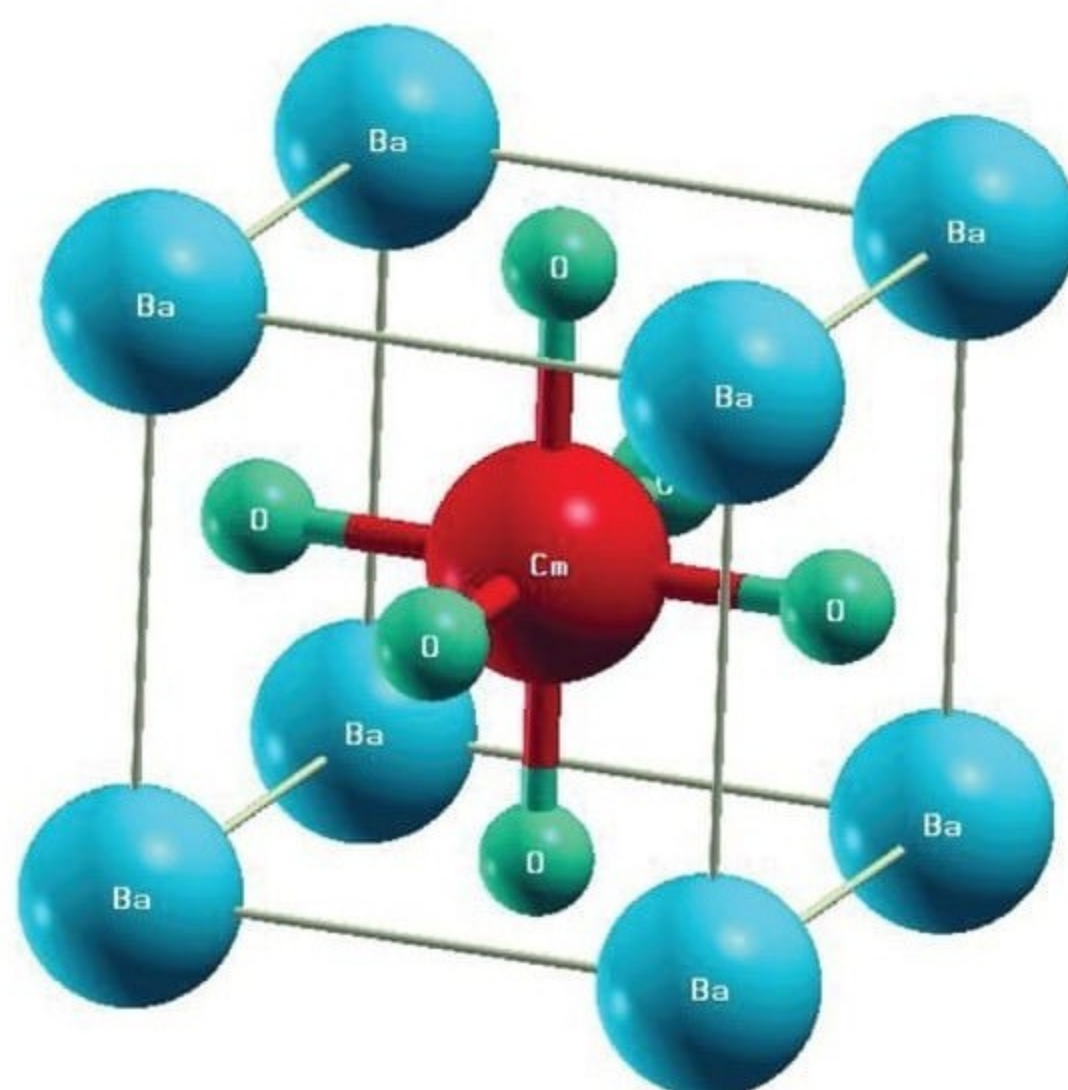


Fig. 1. Representation of BaCmO₃-Cubic Perovskite structure.

of the Earth's mantle [1]. Their magnetic and electronic behaviors are promising for the new electronic technology and in many other new applications. This motivates researchers to focus their objectives on exploring the properties of these materials. This research have significantly contributed to the current technological progress, however, much information on the possible uses of these materials as well as some information on their magnetic and electronic behavior remain unknown.

To mention only a non-exhaustive list of the many applications of Barium-based perovskites, we mention, for example their applications as direct carbon fuel cells, electronic devices, magneto-resistors [2], electronic conductors, spintronics, computer memories [3], multilayer ceramic modules [4], chemical sensors [5], energy conversion and storage [6], microelectronics [7], nuclear medical applications [8] and waveguides [9]. The list of applications is long to quote in its entirety.

Rare-earth-based perovskites (with partially filled 4f-shells elements) have marked the world of industry by participating in many technological applications such as gas sensors, solid oxide fuel cell, memory devices and steam electrolyzers [10]. BaTbO₃ is as ubiquitous in new insulation materials as it is for its efficient use in solid fuel cells, gas separation membranes, superconductivity, many electronic devices, ferroelectricity and piezoelectricity [11,12].

Similarly, the actinide-based Perovskite (with partially filled 5f-shells elements) have also found their uses in a wide field of applications especially in spintronic technology and electronic components of computers, radiation detection devices and optoelectronic devices, [13,14]. These compounds have largely contributed to the current technological advancement and this amounts mainly to their promising properties including spintronic, magneto resistivity, superconductivity, piezoelectricity and ferroelectricity [15,16].

BaCmO₃ is the focus of this study, considering that it belongs to a family of material of great importance in industrial applications, on the one hand. On the other hand, little information are available as we notice a flagrant lack of knowledge of magnetic and optoelectronic properties of this material. Fuger et al. [15] stated that the X-ray powder patterns of BaCmO₃ preparation showed only lines that could be indexed in cubic symmetry. These same authors have determined, by this experimental, the average lattice parameter which is $a_0 = 0.4364$ nm.

The objective of this paper is to provide a complementary and comparative study to that realized by J. Fuger et al. [15] and to provide the know-how for the implementation and optimization of intensive computations to predict theoretically the structural, elastic, magnetic and optoelectronic properties of BaCmO₃ using one of the most accurate methods of today for the treatment of materials based on highly correlated elements including GGA + U and GW [16,17] with GGA + U as a starting point (GW@GGA + U) [18] and this after the estimation of the exchange parameter of Hund "J" and that of interaction of Hubbard "U" by Constrained DFT "cLDA" [19–21] and constrained Random Phase Approximation "cRPA" [22,23].

Fig. 1 [24] represents the BaCmO₃-Cubic Perovskite structure of Pm-3 m space group #221 whose positions of the different atoms as follows: Ba [(0,0,0)], Cm [(0.5,0.5,0.5)] and O [(0.0.5.0.5), (0.5.0.0.5), (0.5.0.5.0)].

The present work includes an introduction and then a section that contains the details of the methods used passing to the results section with their detailed interpretations. Finally, we conclude with a general conclusion.

2. Theoretical methodology

In this work, the main objective is the prediction of the magnetic and optoelectronic properties of BaCmO₃-Cubic Perovskite. This compound contains a Curium atom whose valence shell ($7s^2 5f^7 6d^1$) contains seven 5f-electrons in localized states which are partially filled and strongly correlated. Semilocal functional (LDA or GGA) do not treat with accuracy the

electronic and magnetic properties of solid materials that have strongly correlated electrons, and calculations based on these functionals generally give wrong information about these properties which are in contradiction with the experimental one (for example, they show a metallic behavior for materials based on heavy elements, whereas they are insulators, semiconductors or half-metallic) [25].

Several theoretical models have been proposed to overcome this problem, among others, we used in this work two of the most accurate methods of nowadays, one is GGA + U_{eff} and the other is GW@GGA + U_{eff} [18,26]. For both methods, knowledge of $U_{\text{eff}} = U - J$ value (with U being Hubbard's interaction parameter and J being Hund's exchange term) is essential hence their estimation was done by two methods namely: constrained DFT "cLDA" and Constrained Random Phase Approximation "cRPA".

cLDA method (constrained DFT) is based on FP-(L)APW+lo calculations from which Hubbard interaction parameter "U" and Hund's exchange term "J" can be obtained by building a super-cell and applying constraints on the electron occupation of the atom of highly correlated electrons and which is considered as an impurity atom (Cm in our case) and this by a consideration of highly correlated electrons as core electrons (introducing them into the core). Using the method described by V.I. Anisimov et al. [19] and G.K.H. Madsen et al. [20], Hubbard interaction parameter "U" and Hund's exchange "J" term can be determined by the following relationships [27,28]:

$$U^{\text{cLDA}} = \varepsilon_{f\uparrow} \left(n_{f\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{f\downarrow} = \frac{n}{2} \right) - \varepsilon_{f\downarrow} \left(n_{f\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{f\downarrow} = \frac{n}{2} - 1 \right) \quad (1)$$

and

$$J^{\text{cLDA}} = \varepsilon_{f\uparrow} \left(n_{f\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{f\downarrow} = \frac{n}{2} - \frac{1}{2} \right) - \varepsilon_{f\downarrow} \left(n_{f\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{f\downarrow} = \frac{n}{2} - \frac{1}{2} \right) \quad (2)$$

Where; $\varepsilon_{f\uparrow}$ and $\varepsilon_{f\downarrow}$ are respectively the 5f spin-up and 5f spin-down eigenvalues with respect to the Fermi energy of Curium atom (Impurity atom).

For cRPA method (Constrained Random Phase Approximation), a constraint is applied on the total polarization "P" of the system by dividing it into two partial polarizations: a polarization of the strongly correlated subspace "P_f" (in this case it is 5f-subspace) and a polarization of the rest of the system "P_r", hence [22,23]:

$$P = P_f + P_r \quad (3)$$

On the other hand, the fully screened Coulomb interaction can be obtained by the following relationship:

$$W = [1 - vP]^{-1}v \quad (4)$$

With v represent the bare Coulomb interaction. By replacing Eq. (3) in Eq. (4), we obtain:

$$W = [1 - W_r P_f]^{-1} W_r \quad (5)$$

With W_r being the partially frequency-dependent screened interaction whose interactions between the selected subspace electrons are not included. According to F. Aryasetiawan et al. [23], we can interpret W_r as the effective interaction between the electrons of the chosen subspace (f-subspace in our case) or U in the Hubbard model. Finally, the knowledge of the Hubbard interaction matrix "U" elements also allows the knowledge of Hund's exchange "J" value [22].

After the determination of U_{eff} , the obtained values of Hubbard interaction parameter "U" and Hund's exchange term "J" were used to predict the magnetic and optoelectronic behavior of the BaCmO₃ by GGA + U_{eff} , G₀W₀@LDA + U_{eff} and GW₀@LDA + U_{eff} where; G₀W₀ being the product of the Green's function "G" with the fully screened Coulomb interaction "W" in the random-phase approximation RPA while GW₀ represents an improvement of G₀W₀ approximation from which "G" can be obtained by a partial self-consistent calculation with fixed W₀ [29].

H. Jiang et al. [18] suggest that it is adequate for a GW calculation of electronic properties of a solid material which contains highly correlated electrons to consider the eigenvectors and eigenvalues obtained by a LDA + U_{eff} as a starting point instead of those obtained by LDA or GGA.

Our calculation was performed by FP-(L)APW+lo [30,31] method which is implemented in WIEN2k code [32,33] with GGA-PBE [34] as exchange-correlation potential. The basis function is increased to reach $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 8.5$ (R_{MT} and K_{MAX} denoting respectively the smallest radius of the atomic sphere and the amplitude of the largest vector K in the plane wave expansion). A maximum value of $l = 10$ was taken for the partial wave-functions where k -points integrations are performed to reach the grid (14, 14, 14) in IBZ (Irreducible Brillouin Zone) [35]. On the other hand, GGA + U_{eff} has been chosen as a starting point for calculations based on the GW method and which is considered among the most accurate methods for predicting the electronic properties of solid materials [36]. Calculations were performed with a choice of optimized Muffin-tin radii which are 2.25, 2.2 and 1.75 for Ba, Cm and O atoms respectively with a convergence of 10^{-4} Ry of the total energy chosen as the self-consistent calculation precision.

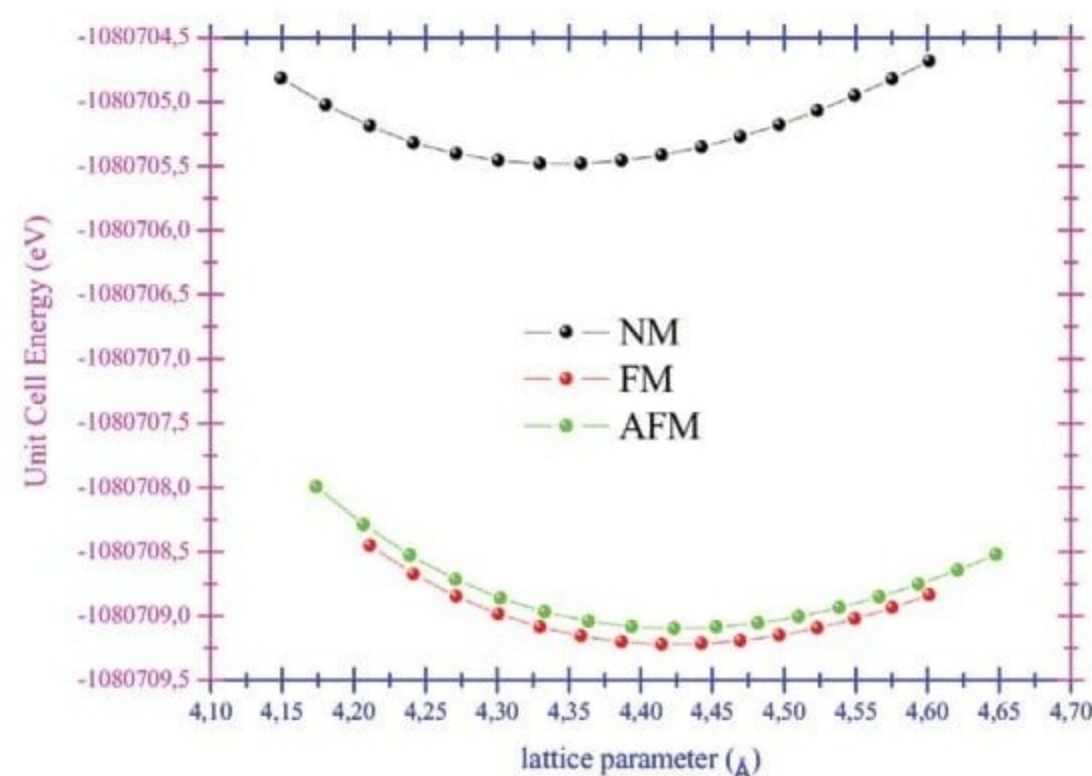


Fig. 2. Variation of the total energy as a function of the unit cell volume for non-magnetic (NM), antiferromagnetic (AFM) and ferromagnetic (FM) states of BaCmO₃-Perovskite.

Table 1

Calculated lattice parameter a_0 (Å), bulk modulus B_0 (GPa) and its pressure derivative B' , total unit cell energy E_0 (eV/cell) and cohesive energy E_{coh} (eV/cell) for BaCmO₃-Perovskite, compared to some available results.

BaCmO ₃		a_0	E_0	B_0	B'	E_{coh}
Present study	FM	4.4237	-1080709.22289	113.9339	4.8316	-21.3544
	AFM	4.4255	-1080709.09879	112.8433	4.7663	-21.2303
	NM	4.3438	-1080705.48467	123.3658	4.6948	-17.6162
Other theoretical studies		-	-	-	-	-
Experiment		4.3640 ^a	-	-	-	-

^a Ref. [15].

3. Results and discussions

3.1. Structural parameters

To our knowledge, there is no information on the most stable magnetic phase of the BaCmO₃ in its cubic structure except for the only information found on the average value of its lattice parameter [15]. The study of the unit cell energy variation according to its volume represents a powerful way to determine not only the structural parameters with the static equilibrium, in particular, lattice parameter a_0 , bulk modulus B_0 as well as its pressure derivative B' , but also the prediction of the most stable magnetic phase whose minimum energy is the lowest. Knowledge of this property is a prerequisite at this point.

Fig. 2 shows the variation of the BaCmO₃-Cubic perovskite unit cell energy as a function of the lattice parameter “a” for the three magnetic phases (Antiferromagnetic AFM, Ferromagnetic FM and Non-Magnetic NM). It is obvious that the FM phase has the lowest energy, which allows us to state by prediction that BaCmO₃-Cubic perovskite is a ferromagnetic material.

In order to determine the various structural information, the different variations $E = f(V)$ have been fitted by Murnaghan equation [37]. Table 1 summarizes all obtained results from which we note the total lack of information on the structural properties of BaCmO₃ except the average value of the lattice parameter obtained experimentally by J. Fuger et al. [15]. This value is in agreement with the obtained values of this work.

The negative sign of the cohesive energy makes it possible to predict the energy stability of a solid compound. This energy can be estimated by the following relation (in the case of BaCmO₃-Cubic perovskite):

$$E_{Cohesive}^{BaCmO_3} = E_{Total}^{BaCmO_3} - (E_{Atom}^{Ba} + E_{Atom}^{Cm} + 3E_{Atom}^O) \quad (6)$$

With $E_{Total}^{BaCmO_3}$ being the total energy of the unit cell of BaCmO₃-Cubic Perovskite and E_{Atom}^X being the free atoms energies contributing to its formation (with X = Ba, Cm and O). The cohesive energy value obtained for BaCmO₃ in the ferromagnetic phase is not only negative but it is also minimal relative to the obtained values for the other magnetic phases (AFM and NM) which confirm that this compound is energetically stable and it is ferromagnetic.

3.2. Mechanical stability and mechanical parameters

The prediction of the mechanical stability of a solid material is of great importance for both experimental and theoretical studies. The elastic model makes it possible to achieve this objective by using the mechanical stability criteria which are based on the knowledge of the elastic constants C_{ij} [38]. Therefore, for a cubic material, these criteria are given by the following relationships [39,40]:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ and } C_{44} > 0 \quad (7)$$

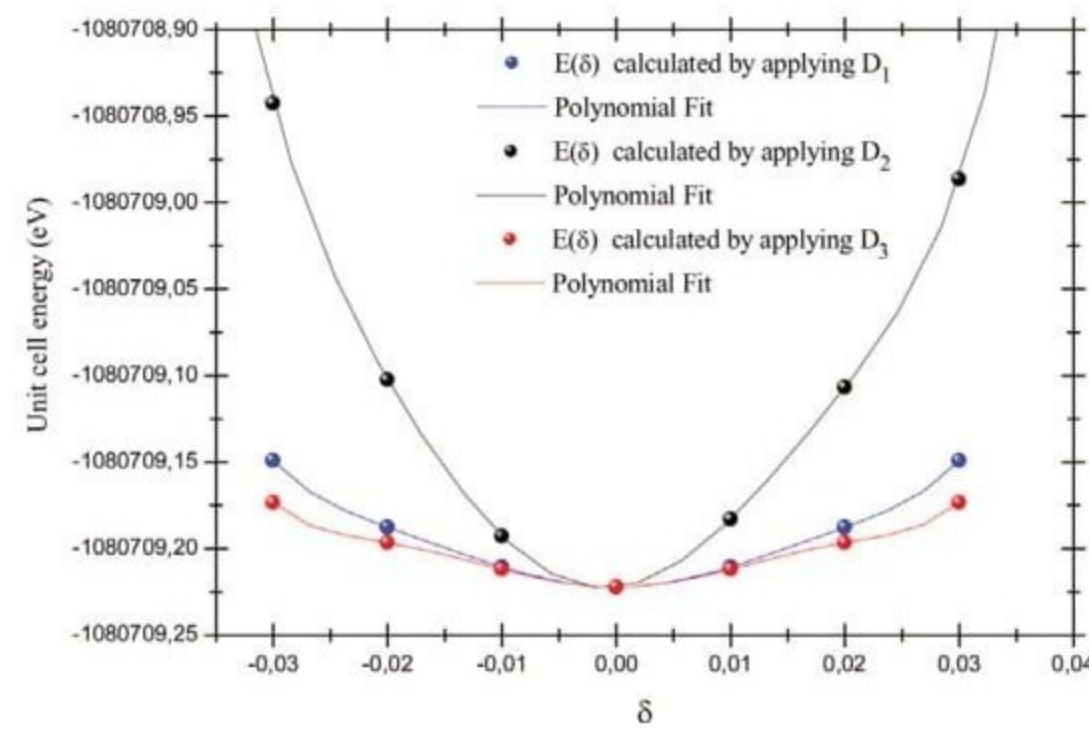


Fig. 3. Total energy as a function of orthorhombic “D₁”, cubic “D₂” and monoclinic “D₃” strains of BaCmO₃-Perovskite.

Table 2

Calculated elastic constants C_{ij} (GPa), shear modulus G (GPa), Young’s modulus E (GPa), Poisson’s ratio ν , B/G ratio, transverse elastic wave velocity v_t ($m s^{-1}$), longitudinal elastic wave velocity v_l ($m s^{-1}$), average elastic wave velocity v_m ($m s^{-1}$) and Debye temperature θ_D (K°) for BaCmO₃-Perovskite.

BaCmO ₃	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	ν
Present study	213.2294	67.5323	46.9910	57.3340	147.6902	0.28798
Present study	B/G	V_t	V_l	V_m	θ_D	
	2.02494	2599.74	4796.99	2900.95	333.854	

These conditions are called Born stability criteria which are proposed by M. Born et al. [39,41] and which were adopted and approved by many experimental and theoretical works. Several elastic models have been proposed for the prediction of elastic constants C_{ij} ; accordingly, in this work we used one of the most recent ones that is implemented in the IRelast package [42,43]. This theoretical model has been very successful and has been approved and tested by many previous works.

In this theoretical model, for the determination of elastic constants of a cubic compound (C_{11} , C_{12} and C_{44}), three deformations ‘D_i’ are applied:

a- Orthorhombic distortion with conserved volume “D₁” for the determination of $C_{11} - C_{12}$ by a polynomial fitting of BaCmO₃ unit cell total energy variation as a function of the applied strains “ δ ” according to the following expression:

$$E_{D1}(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0[(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (8)$$

b- For the second deformation D₂; a same strain “ δ ” is applied in the three space directions, therefore, the volume is not conserved and this for the determination of $C_{11} + 2C_{12}$ by a polynomial fitting of the variation $E(V, \delta)$ according to the following relation:

$$E_{D2}(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0\delta[\tau_1 + \tau_2 + \tau_3] + V_0[(2/3)(C_{11} + 2C_{12})\delta^2 + O(\delta^3)] \quad (9)$$

c- The last deformation “D₃” is a monoclinic distortion but conserves the volume of the unit cell to estimate C_{44} based on the expression:

$$E_{D3}(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0[(2C_{44})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (10)$$

For these last three equations, V_0 being the volume of the unstrained unit cell and $E(V_0, 0)$ being its total energy while the τ_i represent parameters related to the deformation.

Fig. 3 represents the total energy variations of BaCmO₃ unit cell as a function of the distortions D_i and according to Table 2; it is emphasized that the estimated elastic constants satisfy “Born stability criteria” which allows us to say that this compound is mechanically stable in the cubic perovskite structure.

The knowledge of the elastic constants “ C_{ij} ” also allows the determination of other related mechanical and thermodynamic quantities whose knowledge is of great importance, in particular, Young’s modulus E , shear modulus G , Poisson’s ratio ν , the ductility or the brittleness and Debye temperature, which can be calculated by the following expressions [44–47]:

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

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

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (13)$$

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (14)$$

Table 3

Calculated Hubbard interaction “U” (eV) and Hund’s exchange “J” (eV) parameters using constrained DFT “cLDA” and Constrained Random Phase Approximation “cRPA” for BaCmO₃-Perovskite.

cLDA		cRPA			
U	J	U _{eff}	U	J	U _{eff}
6.1995	0.3357	5.8638	9.4905	0.5642	8.9263

Table 4

Calculated total and partial magnetic moments by GGA and GGA + U_{eff} for BaCmO₃-Perovskite.

BaCmO ₃	μ _{Ba}	μ _{Cm}	μ _O	μ _{Interstitial}	μ _{Total}
GGA	0.00608	5.86221	−0.06430	0.32472	6.00012
GGA + U _{eff} ^{cLDA}	0.00683	6.30503	−0.19948	0.28784	6.00128
GGA + U _{eff} ^{cRPA}	0.00717	6.43788	−0.23942	0.27328	6.00006

B represents the Bulk Modulus. h, k and n are Planck’s constant, Boltzmann’s constant and the number of atoms per unit cell respectively whether Na, ρ, and M are Avogadro’s number, density and the molecular mass per unit cell respectively. V_m represents the average elastic wave velocity that is calculated by [48]:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (15)$$

V_t and V_l represent the transverse and longitudinal elastic wave velocities that are given by [46,49]:

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (16)$$

and

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (17)$$

According to Table 2, we note the total absence of any previous values which makes it possible to classify our study as a first estimation of the elastic constants and their related parameters for the BaCmO₃-Cubic Perovskite and we hope that there will be other future works to confirm our results. On the other hand, the value of B/G ratio is higher than the limit value proposed by Pugh et al. [50] which indicates according to them that BaCmO₃-Cubic Perovskite is a ductile material.

3.3. Electronic and magnetic properties

This part of our work represents one of the main objectives expected, from where we will try to highlight the electronic behavior of BaCmO₃-Cubic Perovskite. It is well known that LDA/GGA-based semilocal functional give a wrong electronic behavior for Mott insulators and transition metal-based compounds (with partially filled 3d-shells elements) or those based on rare-earth and actinide (with partially filled f-shells elements) [25]. This failure is mainly due to the neglect, by these functional, of Coulomb interactions between the electrons of these highly correlated shells.

5f⁷-shell of Curium atom is partially filled and its electrons are strongly correlated. For a suitable prediction of the BaCmO₃-Cubic Perovskite electronic behavior, Hubbard interaction parameter “U” and Hund’s exchange term “J” which are obtained by cLDA and cRPA were combined to describe U_{eff} = U – J in order to add them to GGA semilocal functional as a correction. Table 3 shows the Hubbard interaction parameter “U” and Hund’s exchange term “J” obtained by cLDA and cRPA methods from which we can see a wide difference between them. This is mainly due to their different theoretical bases [51] and because these methods are very sensitive to the used input parameters. On the other hand, several previous works have tested and confirmed the success of these methods despite their disparate results. As there is no experimental value for comparison, we hope that there will be experimental measures in the future to confirm these results or at least to justify this found difference between the two methods.

Since it has already been found that BaCmO₃ is a ferromagnetic material, it is imperative and important to calculate its total and partial magnetic moments. Table 4 shows that GGA and GGA + U_{eff} (U_{eff} obtained by cRPA and cLDA) give almost the same value of the total magnetic moment which is close to ~ 6 μB. However, the partial magnetic moments values obtained by GGA and GGA + U_{eff} are different, while those obtained by GGA + U_{eff} (U_{eff} obtained by cLDA and cRPA) are similar. We also note that the total magnetic moment value is mainly due to the high contribution of that of the Curium atom.

From the band structure figures obtained by GGA and GGA + U_{eff} (Figs. 4 and 5), it can be clearly seen that U_{eff} correction shifted the bottom of the conduction band obtained by GGA and which is totally related to the contribution of spin-down f-Cm states to a higher energy level, which widens the fundamental band-gap.

As a second step, and for the prediction of the band-gap energy, GW approximation was also used. This approximation is among the most accurate methods for the electronic description of solid materials including those based on strongly

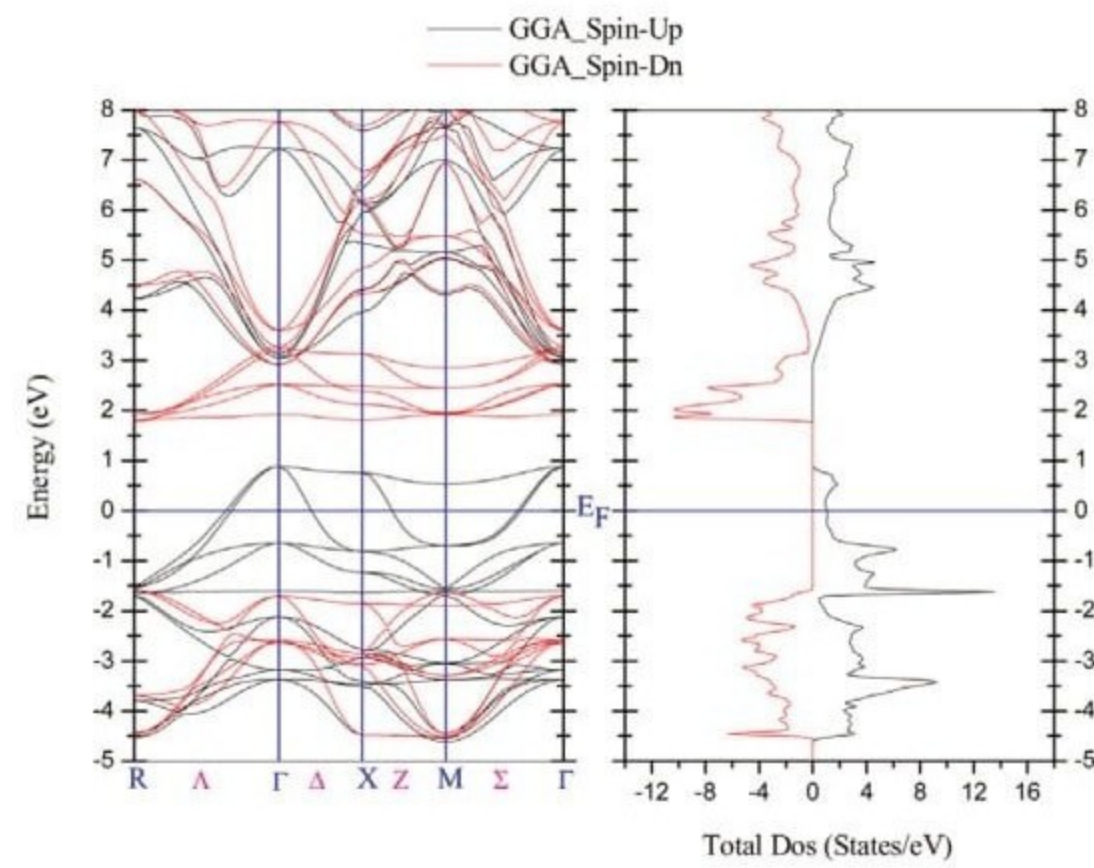


Fig. 4. Electronic band structure and total density of states of BaCrO₃-Perovskite calculated by GGA.

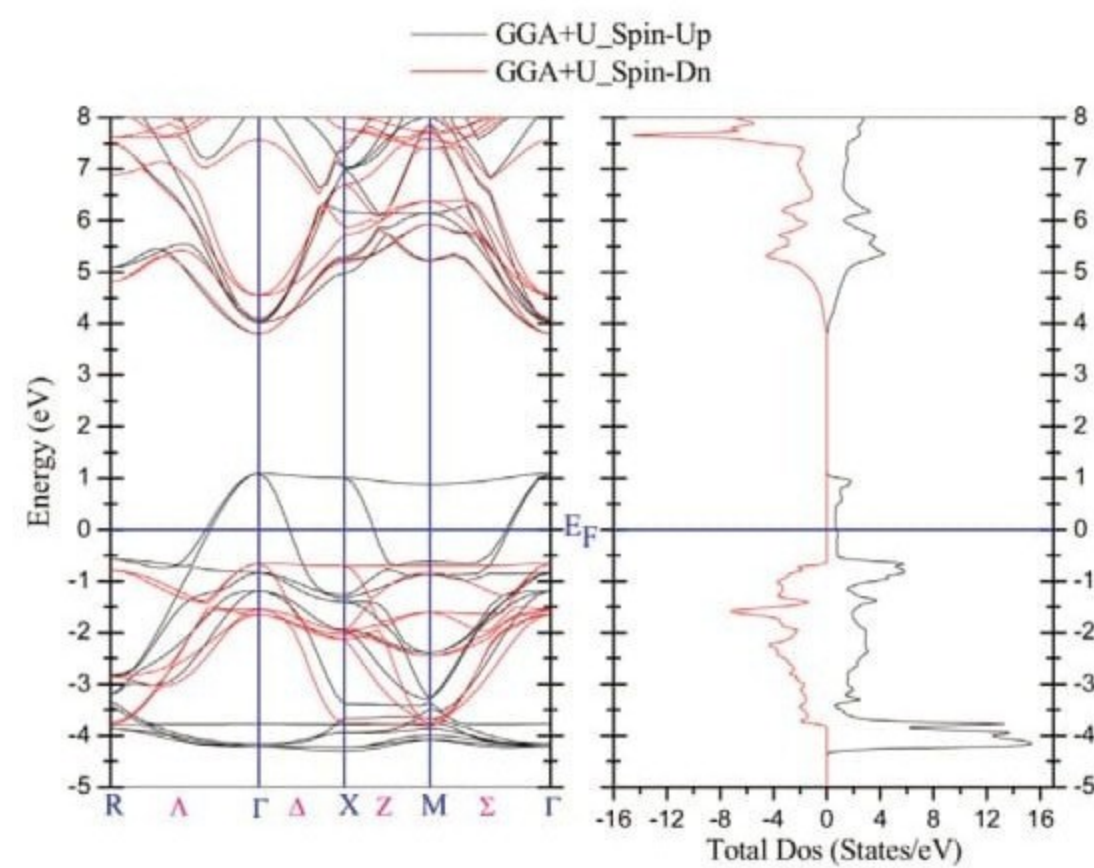


Fig. 5. Electronic band structure and total density of states of BaCrO₃-Perovskite calculated by GGA + U_{eff}.

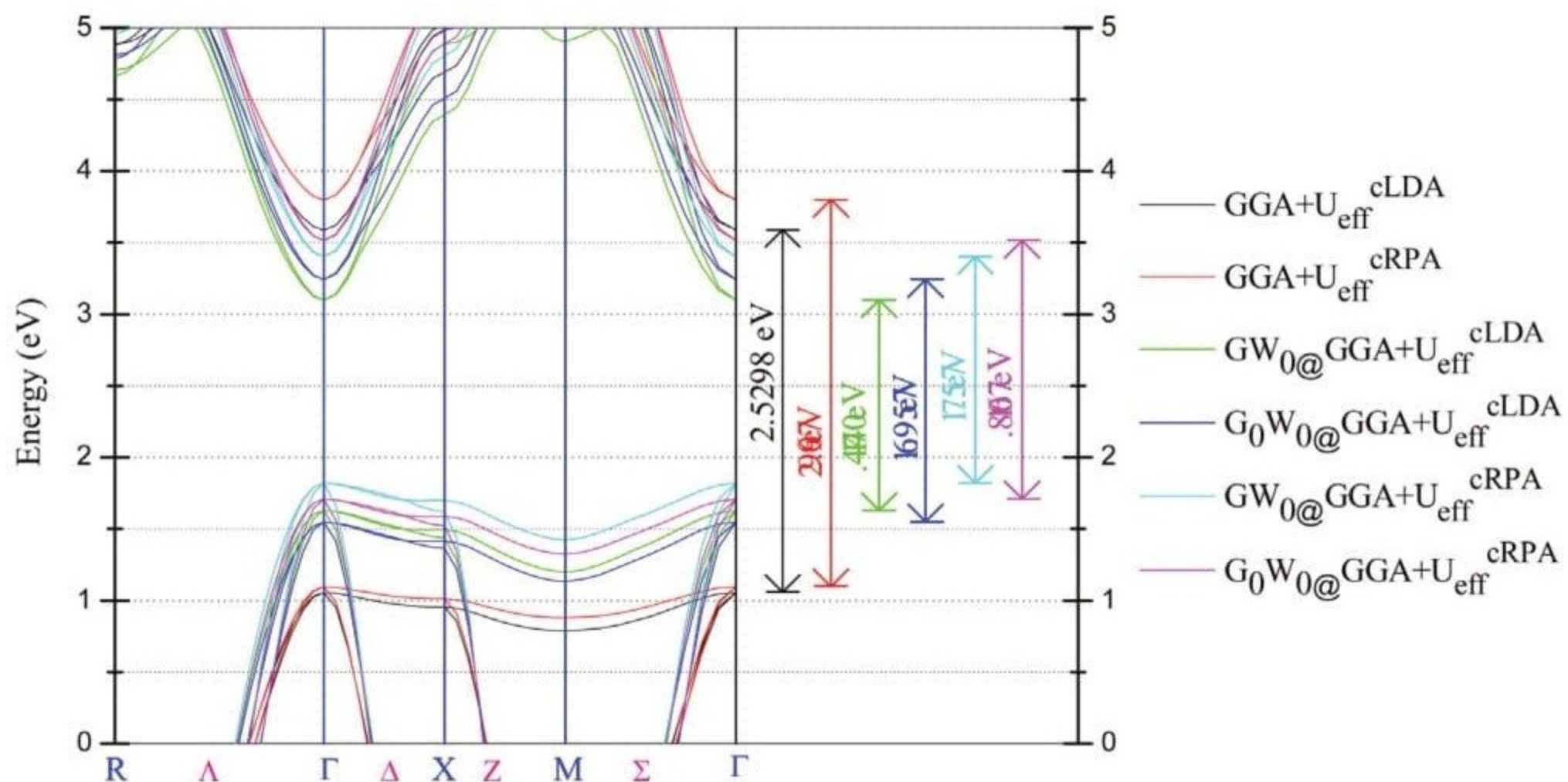


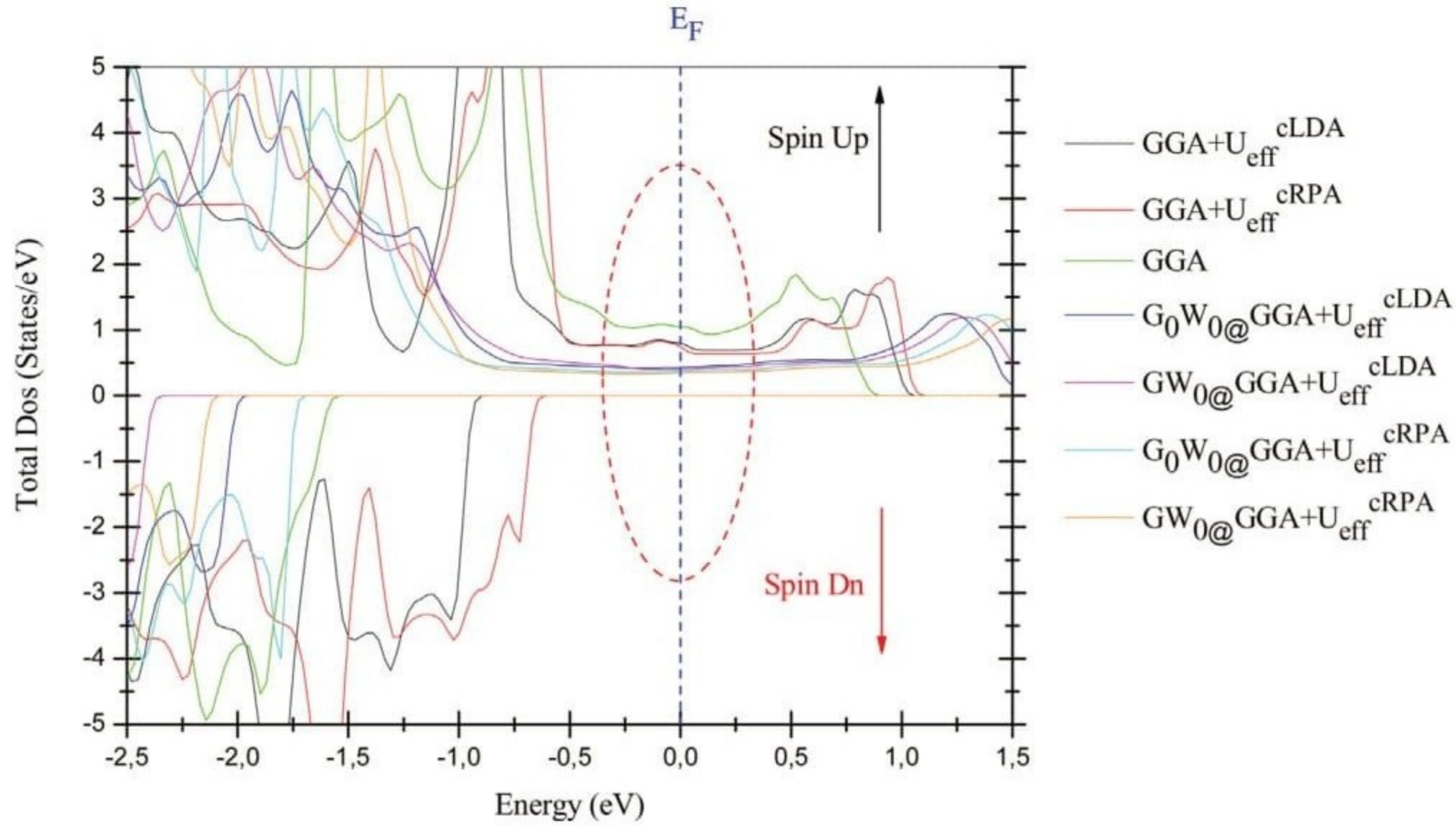
Fig. 6. Valence band top and conduction band bottom obtained by $G_0W_0@GGA+U_{eff}$, $GW_0@GGA+U_{eff}$ and $GGA+U_{eff}$ for BaCrO₃-Perovskite.

correlated atoms. As we mentioned before in the methodology part, we took the eigenvalues and the eigenvectors obtained by $GGA+U_{eff}$ as a starting point for GW approximation ($G_0W_0@GGA+U_{eff}$ and $GW_0@GGA+U_{eff}$).

Fig. 6 shows the top of the valence band and the bottom of the conduction band obtained by $G_0W_0@GGA+U_{eff}$, $GW_0@GGA+U_{eff}$ and $GGA+U_{eff}$ from which we have used the two values of U_{eff} obtained by cRPA and cLDA methods. Having no previous value of the band-gap energy of BaCrO₃-Cubic Perovskite, we will try to give the maximum information obtained by the different methods to interpret them according to their effects on the results obtained by GGA semilo-

Table 5Calculated Band-gap energy (eV) and spin polarization P by $G_0W_0@GGA+U_{\text{eff}}$, $GW_0@GGA+U_{\text{eff}}$ and $GGA+U_{\text{eff}}$ for BaCmO_3 -Perovskite.

BaCmO ₃	Band-Gap ($\Gamma-\Gamma$)	Band-Gap-Up ($\Gamma-\Gamma$)	Band-Gap-Dn ($\Gamma-\Gamma$)	P %
GGA	2.0272	2.0272	3.6321	100 %
$GGA+U_{\text{eff}}^{\text{cLDA}}$	2.5298	2.5298	4.5192	100 %
$GGA+U_{\text{eff}}^{\text{cRPA}}$	2.6997	2.6997	4.4612	100 %
$G_0W_0@GGA+U_{\text{eff}}^{\text{cLDA}}$	1.6957	1.6957	5.2775	100 %
$GW_0@GGA+U_{\text{eff}}^{\text{cLDA}}$	1.4704	1.4704	5.5122	100 %
$G_0W_0@GGA+U_{\text{eff}}^{\text{cRPA}}$	1.8076	1.8076	5.2961	100 %
$GW_0@GGA+U_{\text{eff}}^{\text{cRPA}}$	1.5757	1.5822	5.5412	100 %

**Fig. 7.** Total density of states near the Fermi level calculated by $G_0W_0@GGA+U_{\text{eff}}$, $GW_0@GGA+U_{\text{eff}}$ and $GGA+U_{\text{eff}}$ for BaCmO_3 -Perovskite.

cal functional. From a first point of view, we note that all the methods, except GGA, give the same topology of the band structure, precisely the top valence bands and those of the bottom of the conduction band. Despite the large difference between U_{eff} values obtained by cLDA and cRPA, we also note that for a given approximation ($GGA+U_{\text{eff}}$, $G_0W_0@GGA+U_{\text{eff}}$ or $GW_0@GGA+U_{\text{eff}}$), there is a slight shift between the bands of the top of the valence band and that of the bottom of the conduction band which are obtained by $U_{\text{eff}}^{\text{cRPA}}$ and $U_{\text{eff}}^{\text{cLDA}}$.

On the other hand, GW approximation increases the energy of the top of the valence band and decreases the energy of the bottom of the conduction band compared to these bands levels which are obtained by $GGA+U_{\text{eff}}$. This reduces the band-gap energy values relative to the values obtained by $GGA+U_{\text{eff}}$. It should also be noted that the different approximations ($GGA+U_{\text{eff}}$ and $GW@GGA+U_{\text{eff}}$) give the same nature of the fundamental band-gap which is direct of $\Gamma-\Gamma$ type and that the bottom of the conduction band obtained for the both spins (Up and Dn) are almost at the same energy level. The fundamental band-gap is built only by spin-up states. From Table 5, it is noted that the highest value is that obtained by $GGA+U_{\text{eff}}^{\text{cRPA}}$, which is due to the large value of U_{eff} obtained by cRPA method relative to that obtained by cLDA. The smallest values are those obtained by $GW_0@GGA+U_{\text{eff}}$ and according to the results obtained by H. Jiang et al. [25], generally, $GW@LDA+U$ have given fundamental band-gap values close to the experimental with respect to the $LDA+U$ method from which we note that there is no previous found value of the fundamental gap for the case of BaCmO_3 -Cubic Perovskite. However, considering the test carried out by H. Jiang et al. [25] on $GW@LDA+U$, we can predict that our obtained values by this approximation will be close to the experimental one once the fundamental band-gap of this compound will be measured.

According to Fig. 5 and the figure of the total density of states for both spins near the Fermi level (Fig. 7) obtained by $GGA+U_{\text{eff}}$, $G_0W_0@GGA+U_{\text{eff}}$ and $GW_0@GGA+U_{\text{eff}}$, we notice that the Fermi level passes through the middle of the top of the spin-Up valence band and above that of the spin-Down with a presence of a band-gap for both spins. This indicates qualitatively that BaCmO_3 has a half-metallic behavior. These results can be confirmed by calculating the spin magnetic polarization "P" based on the total density of states at the Fermi level obtained by the majority and minority spins, given by the following expression:

$$P = \frac{\rho \uparrow (\varepsilon_F) - \rho \downarrow (\varepsilon_F)}{\rho \uparrow (\varepsilon_F) + \rho \downarrow (\varepsilon_F)} \quad (18)$$

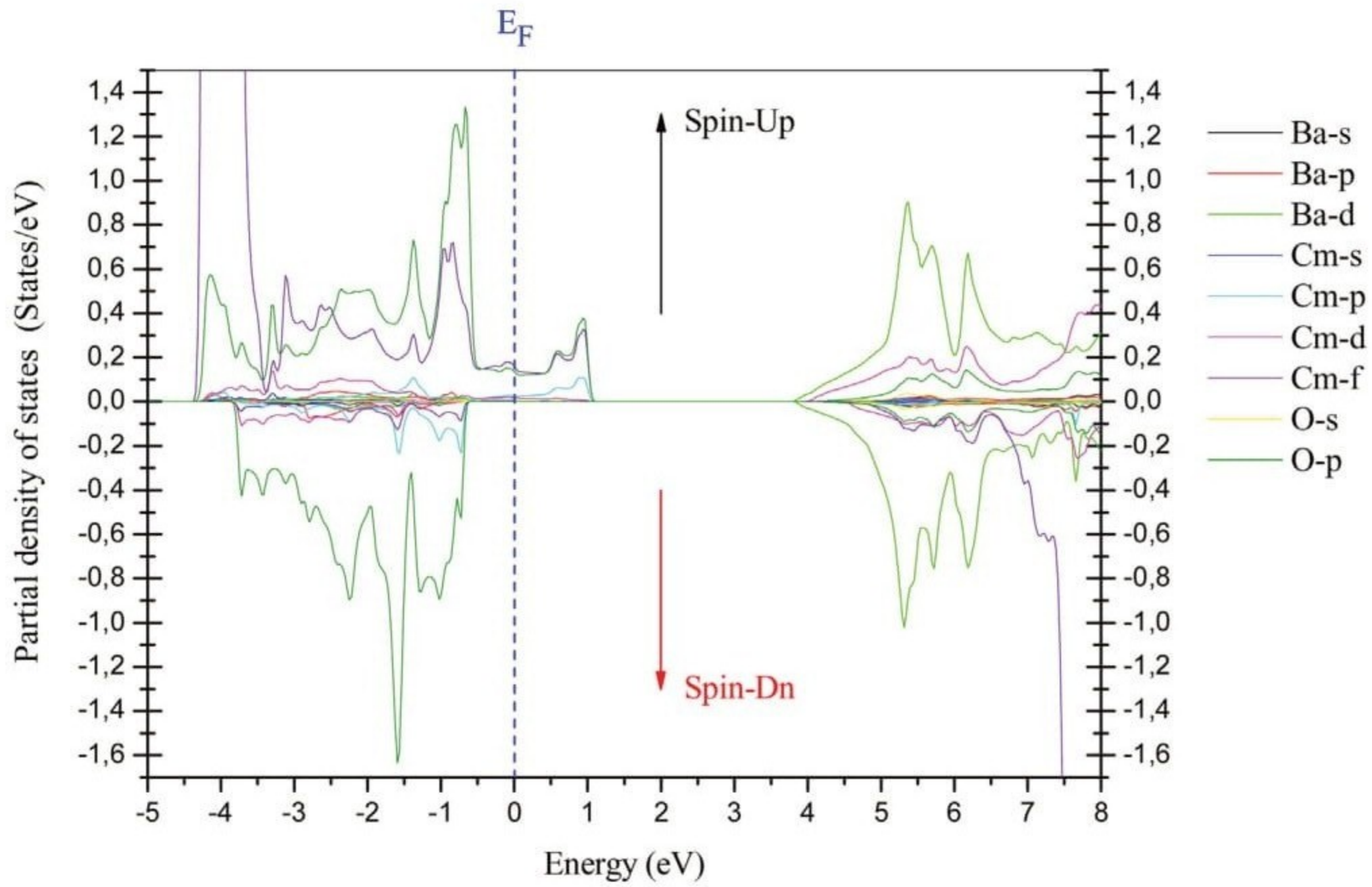


Fig. 8. Calculated partial density of states of BaMnO₃-Perovskite.

With: $\rho_{\uparrow}(\varepsilon_F)$ and $\rho_{\downarrow}(\varepsilon_F)$ being the total density of states for both spins at the Fermi level. From Table 5, a 100% spin polarization value is obtained by all the approximations used in this work which indicate a half-metallic behavior of BaMnO₃-Cubic perovskite.

It is important to analyze the different contributions of the different states that form the top of the valence band and the bottom of the conduction band which are responsible of several physical properties. According to Fig. 8, the top of the valence band is formed essentially by **Cm-f** states and **O-p** states, which are strongly hybridized with a low contribution of the **Ba-p**, **Cm-p** and **Cm-d**. The bottom of the conduction band is mainly due to **Ba-d**, **Cm-d**, **Cm-f** and **O-p** states.

3.4. Chemical bonding analysis

Fig. 9 represents the charge density plots along the densest plane (110) from which we note qualitatively that the interstitial regions are almost empty and the charges are very concentrated in the region of the bonds (O-Cm-O and Ba-O-Ba directions) which indicates the presence of a predominant ionic character. This qualitative analysis can be quantitatively confirmed by estimating the factor of ionicity F_i which is given by [52]:

$$F_{Ba,Cm-O} = 1 - \exp \left\{ -\frac{(\chi_{Ba,Cm} - \chi_O)^2}{4} \right\} \quad (19)$$

Where $\chi_{Ba,Cm}$ and χ_O are respectively the electronegativities of barium or Curium atoms and that of oxygen. This results in $F_{Cm-O} = 0.69$ and $F_{Ba-O} = 0.80$, which indicates that **Ba-O** and **Cm-O** bonds have a predominant ionic character.

3.5. Optoelectronic properties

From the electronic and magnetic properties studied in this work, BaMnO₃-Cubic Perovskite is a half-metallic material. It is therefore important to investigate its optoelectronic behavior which is based mainly on the study of the possible electronic transitions between the top of the valence band and the bottom of the conduction band and which can be identified by the analysis of the dielectric function $\varepsilon(\omega)$ given by [53]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (20)$$

This expression is complex whose imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ is given by [54]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{ij} \int_{\mathbf{k}} \langle i|M|j \rangle^2 F_i (1 - F_i) \delta(E_{j,k} - E_{i,k} - \omega) d^3k \quad (21)$$

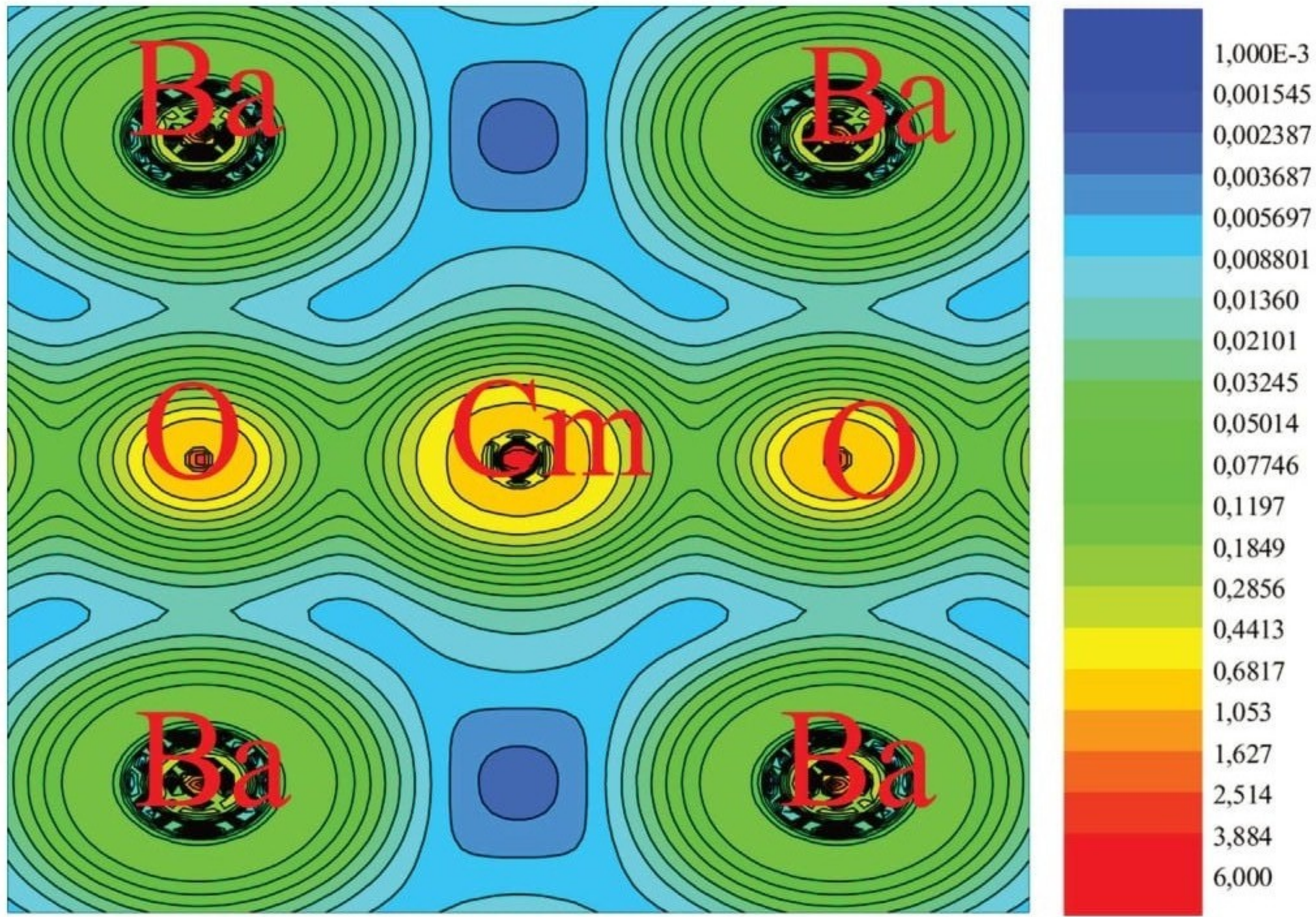


Fig. 9. Calculated charge density along the densest plane (110) of BaMnO₃-Perovskite.

Parameters e , m , ω , M are respectively the electron charge, its mass, incident photons energy, the dipolar matrix where F_i denoting the Fermi distribution function of the i^{th} state and $E_{i,k}$ and $E_{j,k}$ represent the electron energies of the i^{th} state and the j^{th} states.

From the Kramers-Kronig transformation of the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$, the real part $\epsilon_1(\omega)$ can be determined by the following relation [54–55]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \tag{22}$$

The determination of the dielectric function allows the prediction of several optoelectronic parameters, in particular the refractive index whose knowledge is of great importance for solid materials because it informs about the behavior of electromagnetic radiation in their interiors. Its expression is given by [55]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{23}$$

The real and imaginary parts variations of the dielectric function obtained by GGA+U and GGA are shown in Fig. 10 from which it can be seen that the obtained curves by GGA+U_{eff}^{CLDA} and GGA+U_{eff}^{CRPA} are similar and slightly offset because, according to the electronic part, both methods gave similar band topologies with a small offset between the bands. The curves obtained by GGA are different and largely offset from those obtained by GGA+U, this is due to the different topologies of bands obtained by this method relative to that of GGA+U.

The imaginary part variation (Fig. 10) informs us about the possible transitions between the top of the valence band and the bottom of the conduction band. Thus, for excitation energies lower than the gap energy between the Fermi level and the top of the valence band (low excitations), transitions are between the valence bands only, and their presence is very probable because of large number of these empty bands and are due to the very slight gaps between these bands. For excitation energies greater than the gap energy between the bottom of the conduction band and the Fermi level, the transitions between the top of the valence band and the bottom of the conduction band are less probable than those between the upper valence bands (non-absorbing range).

Table 6 groups the values of the static refractive index and the static dielectric constant obtained by GGA+U and GGA for BaMnO₃-Cubic perovskite from which it is noted that there is no previous found value and that the obtained values by GGA+U_{eff}^{CRPA} and GGA+U_{eff}^{CLDA} are similar while they are different from those obtained by GGA.

The variations in the refractive index of BaMnO₃-Cubic perovskite as a function of the excitation energy obtained by GGA, GGA+U_{eff}^{CRPA} and GGA+U_{eff}^{CLDA} are shown in Fig. 11. For low excitations (excitation energies less than the gap energy between the Fermi level and the top of the valence band), the refractive index value increases very gradually and then

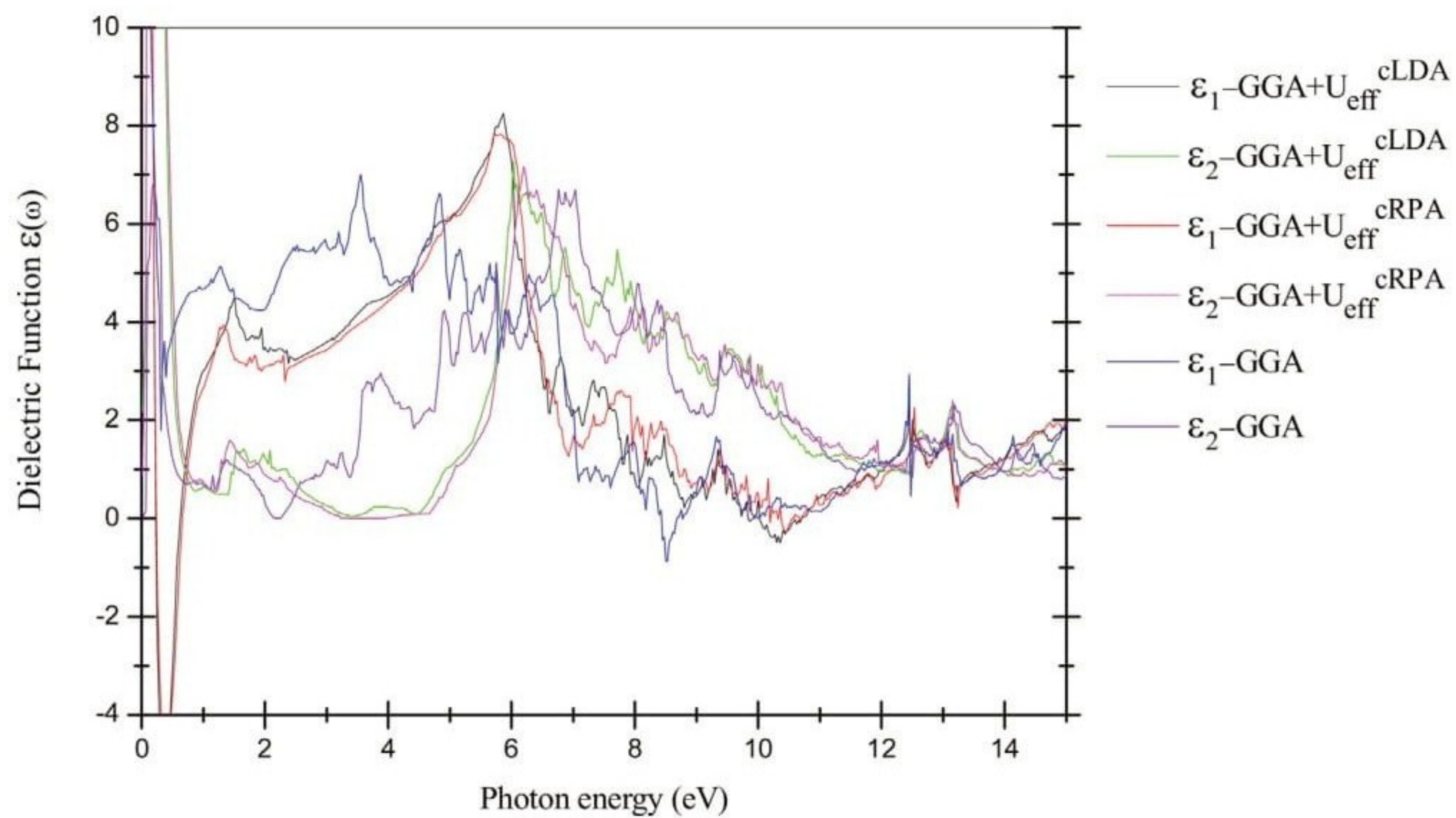


Fig. 10. Variation of real and imaginary parts of dielectric function as a function of excitation energy calculated by GGA and GGA + U_{eff} of BaCrO₃-Perovskite.

Table 6

Calculated static refractive index $n(0)$ and static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ by GGA and GGA + U_{eff} for BaCrO₃-Perovskite.

BaCrO ₃	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
GGA	11.2614	3.35581
GGA + $U_{\text{eff}}^{\text{cLDA}}$	40.1882	6.34169
GGA + $U_{\text{eff}}^{\text{cRPA}}$	38.4999	6.20523

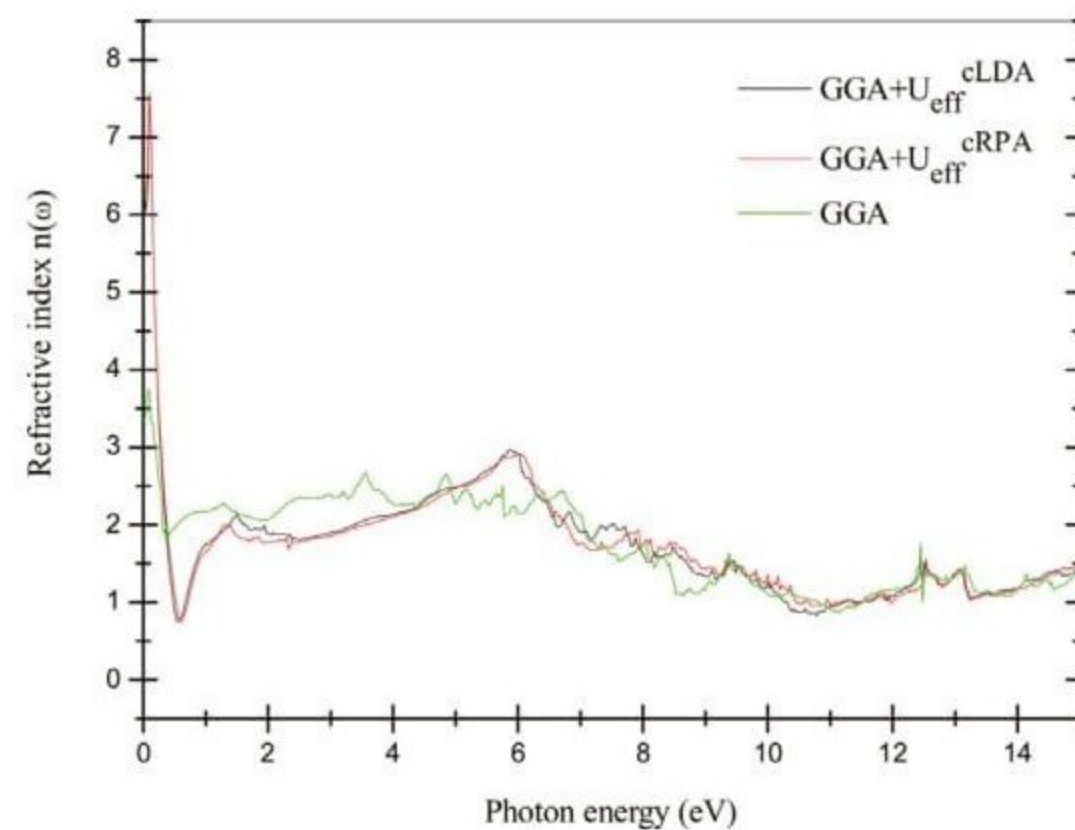


Fig. 11. Variation of the refractive index as a function of excitation energy calculated by GGA and GGA + U_{eff} of BaCrO₃-Perovskite.

decreases sharply while for excitations higher than the energy level of the bottom of the conduction band, its value varies moderately.

4. Conclusion

Structural, elastic, magnetic and optoelectronic properties of BaCrO₃-Cubic Perovskite were studied using FP-(L)APW+lo method with GGA as exchange-correlation functional. The obtained lattice parameter is in perfect agreement with the experimental one, the energies study with the static equilibrium of the magnetic phases showed that BaCrO₃ is ferromagnetic. The elastic study confirmed the mechanical stability of this compound and the knowledge of the elastic constants allowed the determination of several related mechanical parameters. For an adequate treatment of highly correlated 5f-shell electrons of the Curium atom, a correction was made to GGA functional by the determination of the Hund's exchange term and that of Hubbard interaction by Constrained DFT "cLDA" and constrained Random Phase Approximation "cRPA". GGA + U and GW@GGA + U have been used for the prediction of electronic properties. As a result, BaCrO₃ is a half-metallic material with a magnetic moment of $\sim 6 \mu_B$. The refractive index variations and the different optoelectronic transitions between the top of the valence band and the bottom of the conduction band have been identified by the determination of the dielectric function.

References

- [1] R. Abreu, C. Thomas, S. Durand, *Phys. Earth Planet. Inter.* 276 (2018) 215–225.
- [2] Sagar Parekh, Deobrat Singh, Sanjeev K. Gupta, Yogesh Sonvane, *AIP Conf. Proc.* 1832 (2017) 090033.
- [3] Sagar Parekh, Mohini Ramwala, Ruchi Rathod, Deobrat Singh, Sanjeev K. Gupta, Yogesh Sonvane, *AIP Conf. Proc.* 1837 (2017) 040030.
- [4] S.K. Abbas, M.A. Aslam, M. Amir, S. Atiq, Z. Ahmed, S.A. Siddiqi, S. Naseem, *J. Alloys Compd.* 712 (2017) 720–731.
- [5] M. Zhang, et al., *Sens. Actuators B* 136 (2009) 128–132.
- [6] Jin Goo Lee, et al., *Chem. Commun.* 52 (2016) 10731–10734.
- [7] N. Iles, et al., *Comp. Mater. Sci.* 39 (2007) 896–902.
- [8] A. Yangthaisong, *Phys. Lett. A* 377 (2013) 927–931.
- [9] X.J. Liu, et al., *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 033511.
- [10] M. Aycibin, B. Erdinc, H. Akkus, *J. Electron. Mater.* 43 (2014) 4301–4307.
- [11] C. Ma, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 7963–7969.
- [12] Z. Ali, et al., *Comp. Mater. Sci.* 67 (2013) 151–155.
- [13] S.A. Dar, et al., *J. Supercond. Novel Magn.* 31 (2018) 141–149.
- [14] Ahmad Shakeel, Khandy, et al., *Mater. Chem. Phys.* 198 (2017) 380–385.
- [15] J. Fuger, et al., *J. Alloys Compd.* 200 (1993) 181–185.
- [16] Hong Jiang, Peter Blaha, *Phys. Rev. B* 93 (2016) 115203.
- [17] H. Jiang, et al., *Comput. Phys. Commun.* 184 (2013) 348–366.
- [18] H. Jiang, et al., *Phys. Rev. B* 82 (2010) 045108.
- [19] G.K.H. Madsen, P. Novák, *Europhys. Lett.* 69 (2005) 777.
- [20] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7570.
- [21] Christian Spiel, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 115123.
- [22] L. Vaugier, H. Jiang, S. Biermann, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 165105.
- [23] F. Aryasetiawan, et al., *Phys. Rev. B* 70 (2004) 195104.
- [24] A. Kokalj, *Comp. Mater. Sci.* 28 (2003) 155–168.
- [25] V.I. Anisimov, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 767–808.
- [26] F. Aryasetiawan, et al., *Phys. Rev. B* 74 (2006) 125106.
- [27] V.I. Anisimov, et al., *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [28] Loig Vaugier, Electronic structure of correlated materials from first principles: Hubbard interaction and Hund's exchange, in: *Strongly Correlated Electrons [cond-mat.str-el]*, Ecole Polytechnique X, 2011.
- [29] H. Jiang, et al., *Phys. Rev. B* 81 (2010) 085119.
- [30] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [31] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 339.
- [34] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [35] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [36] H. Bouafia, et al., *Phys. B: Condens. Matter* 530 (2018) 167–176.
- [37] F.D. Murnaghan, *Prot. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30 (1944) 244.
- [38] H. Bouafia, et al., *Superlattices Microstruct.* 82 (2015) 525–537.
- [39] M. Born, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 36 (1940) 160.
- [40] Félix Mouhat, François-Xavier Coudert, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 224104.
- [41] M. Born, K. Huang, *Dynamics Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, 1954.
- [42] M. Jamal, et al., *Comp. Mater. Sci.* 95 (2014) 592–599.
- [43] M. Jamal, et al., *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 569–579.
- [44] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds: principle and practice*, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Principles*, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [45] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.
- [46] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [47] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11 (2003) 23.
- [48] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.
- [49] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley, New York, 1972.
- [50] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [51] Bernard Amadon, Thomas Applencourt, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 125110.
- [52] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960.
- [53] N.V. Smith, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1862.
- [54] H. Ehrenreich, H.R. Philips, *Phys. Rev.* 128 (1962) 1622.
- [55] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, 1972.