

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCCEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



DIVISION ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX  
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

## **MEMOIRE DE MASTER**

EN  
PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

**Présenté par :**

**AZZOUZ Aimad**

**THÈME**

**Etude des propriétés électroniques et  
magnétiques des pérovskites  $\text{PrFeO}_3$  et  $\text{PrMnO}_3$   
et leur composé  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$**

Soutenu le : **30/ 06/ 2019** devant le jury composé de :

<b>MERAD Ghouti</b>	Professeur	Président	Université de Tlemcen
<b>BOUTASTA Amel</b>	MCB	Examineur	Université de Tlemcen
<b>SI ABDELKADER Hayet</b>	MCA	Encadreur	Centre Universitaire de Maghnia

***Année Universitaire 2018-2019***

# REMERCIEMENTS

Après les louanges à Dieu miséricordieux, guide de l'univers, que son salut et sa bénédiction soient portés sur son prophète Mohamed.

Le travail que j'ai l'honneur de vous présenter, a été réalisé dans le laboratoire de recherche d'Etude et Prédiction des Matériaux (LEPM) affilié à l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université de Tlemcen.

Je remercie tout d'abord mes parents, mes frères et mes belles sœurs *qui m'ont accompagné, aidé, soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

Je veux adresser tous mes remerciements à **Pr. MERAD Ghouti**, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

*Mes remerciements aussi s'adressent à Dr. BOUTASTA Amel, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.*

J'exprime également ma gratitude à mon encadreur **Dr. SI ABDELKADER Hayet**, pour la grande patience avec laquelle elle a suivi ce travail jusqu' à son achèvement. Je la remercie également pour leurs conseils et suggestions.

*Enfin*, Je remercie tous particulièrement les enseignants qui ont attribué à ma formation durant l'année théorique, et à tous les membres du laboratoire Etude et prédiction de Matériaux qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de ce mémoire.

# *Table des matières*

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## **Chapitre 1 : Etat de l'art général du sujet**

1.1.Introduction.....	5
1.2.Les oxydes de structure pérovskite $ABO_3$ .....	6
1.2.1. Structure cristalline.....	6
1.2.2. Distorsion.....	7
1.2.3. Facteur de tolérance .....	8
1.2.4. Notation de Glazer.....	8
1.3.Les composés $RMnO_3$ .....	9
1.3.1. Orthorhombiques.....	10
1.3.2. Hexagonaux.....	12
1.4.Les composés $RFeO_3$ .....	14
1.4.1. Propriétés structurales.....	15
1.4.2. Propriétés magnétiques.....	16
1.5.Le composé $PrMn_{1-x}Fe_xO_3$ .....	17
Références.....	19

## **Chapitre2 : Méthodes de calcul**

2.1.La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ....	22
2.1.1. L'hamiltonien du système.....	22
2.1.2. L'approximation de Born - Oppenheimer.....	22
2.1.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	23
2.1.4. Les équations de Kohn et Sham.....	24
2.1.5. Potentiel d'échange et corrélation .....	25
2.1.5.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	25
2.1.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	26
2.1.6. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	27
2.1.7. Théorème de Bloch et ondes planes .....	28
2.1.8. Approximation des pseudo-potentiels.....	28
2.2. Le code VASP.....	30

Références.....	32
-----------------	----

### **Chapitre3 : Résultats et discussions**

3.1.Introduction.....	34
3.2. Etude des pérovskites $\text{PrMnO}_3$ et $\text{PrFeO}_3$ .....	34
3.2.1. Structure cristalline des $\text{PrMnO}_3$ et $\text{PrFeO}_3$ .....	34
3.2.2. Détails de calcul.....	34
3.2.3. Test de convergence .....	35
3.2.3.1. Choix de l'énergie de coupure.....	35
3.2.3.2. Choix du nombre de K-points .....	36
3.2.4. Propriétés structurales et magnétiques.....	38
3.2.5. Propriétés électroniques.....	42
3.3. Etude du composé $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .....	45
3.3.1. Détails de calcul.....	45
3.3.2. Structure cristalline du $\text{PrMnO}_3$ dopé Fe.....	45
3.3.3. Propriétés structurales et magnétiques du $\text{PrMnO}_3$ dopé Fe.....	46
3.3.4. Propriétés électroniques du $\text{PrMnO}_3$ dopé Fe.....	47
Références.....	50
Conclusion générale.....	51

# **Introduction générale**

La physique de la matière condensée, domaine qui étudie la structure et les propriétés des phases organisées de la matière de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique, est l'un des champs de la physique les plus actifs aujourd'hui.

L'omniprésence de l'électronique au quotidien fait des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques des éléments importants, bien que discret, de nos vies. Ces matériaux sont aussi bien utilisés dans des injecteurs piézoélectriques permettent de réguler la consommation, que dans nos téléphones portables où écran tactile et filtres hyperfréquences font appels aux matériaux piézo et ferroélectriques en passant par les systèmes de stockage numériques, faisant appel à des mémoires ferroélectriques non volatiles (FERAM, EEPROM).

La pérovskite est une structure atomique particulière, décrite pour la première fois dans les années 1830, dont le nom a été donné en hommage au minéralogiste russe Lev Perovski, et de structure  $ABO_3$  où A est un alcalin ou un alcalin terreux et B est un métal de transition forment actuellement une nouvelle classe des matériaux prometteuse.

Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant les propriétés physiques recherchées pour des applications technologiques ciblées comme la ferroélectricité, l'antiferromagnétisme, la semi-conductivité et les propriétés optiques [1].

Ces oxyde de type pérovskite ont attiré beaucoup d'attention car ils ont une large gamme de propriétés intéressantes telles que la supraconductivité, la ferroélectricité, la semi-conductivité, les caractéristiques de conduction ionique, la piézoélectricité, la thermoélectricité, le ferromagnétisme, le transport semi-métallique et la magnétorésistance colossale [2, 3].

Les pérovskites trouvent une large application dans l'électronique moderne en raison de leurs propriétés intéressantes, ces propriétés se prêtent à de nombreuses applications technologiques dont les guides d'ondes optiques, les sondes à oxygène à haute température, les mémoires dynamiques à accès sélectif, les doubleurs de fréquence [4, 5].

Le travail que nous avons adopté entre dans ce contexte et porte sur les oxydes à base de Manganèse et Fer. Il s'agit d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé  $PrXO_3$  ( $X = Mn$  et  $Fe$ ) dans la structure orthorhombique.

Le composé  $PrMnO_3$  s'ordonne de manière antiferromagnétique à  $T_N = 99K$ , tandis que  $PrFeO_3$  est antiferromagnétique au-dessus des températures ambiantes. Une étude expérimentale [6] a démontré que le composé  $PrMn_{1-x}Fe_xO_3$  avec  $x = 0.5$  s'ordonne ferromagnétiquement et que la température de Curie est inférieure à 200 K. La liaison entre l'ordre ferromagnétique à  $x = 0.5$  et antiferromagnétique aux  $x = 0$  et  $x = 1$  nous motive à comprendre et à expliquer l'origine de ce comportement.

Notre travail consiste à examiner les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des deux pérovskites ( $\text{PrMnO}_3$  et  $\text{PrFeO}_3$ ) ainsi que leur composé  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), en utilisant les méthodes de calcul *ab initio* basées sur la méthode des pseudo-potentiels à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Pour traiter ce sujet, ce manuscrit s'est articulé autour de 3 chapitres :

- Le premier chapitre revient sur une brève présentation générale sur les matériaux multiferroïque, les pérovskites simples de type  $\text{ABO}_3$ , les propriétés structurales et magnétiques du composé  $\text{PrMnO}_3$  et  $\text{PrFeO}_3$  et leur composé  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .
- L'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer ainsi que la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), l'approximation des pseudo-potentiels et le code VASP seront exposées au deuxième chapitre.
- Le troisième chapitre sera consacré à l'interprétation des résultats des différentes propriétés structurales, électroniques et magnétiques obtenues par les composés  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

A la fin du mémoire, une conclusion générale présente l'essentiel des résultats obtenus.

## **Références:**

- [1] T. Lantri, « Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite  $AMnO_3$  (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [2] S. Koonce, M.L.Cohen, J.F. Schooley, W.R.Hosler, E.R. Pfeiffer: Phys. Rev. 163(2), 380 (1967).
- [3] C .Sols, M.D. Rossell, G.Garcia, A. Figueras, G. Van Tendeloo: J. Santiso, Solid State Ionics 179, 1996 (2008).
- [4] V. E. Henrichand and P. A. Cox, The Surface Science of Metals Oxides, Cambridge University Press, New York, (1994).
- [5] E. Mete, R. Shaltaf, and S. Ellialtioglu, « Phys. Rev. B 68 », 035119 (2003)
- [6] C. Ganeshraj, Rabindra Nath Mahato, D. Divyaa, and P. N. Santhosh. Journal of Applied Physics 09E305, 107 (2010).



# **Chapitre 1**

*Etat de l'art général du sujet*

**1.1. Introduction**

Les multiferroïques sont des matériaux qui possédant à la fois plusieurs ordres ferroïques (ferroélectrique, Ferro (Antiferro, Ferri)-magnétique et ferrotoroïdale) [1]. Les applications technologiques possibles des systèmes multiferroïques sont nombreuses, allant de la microélectronique (capteur de champ magnétique, capteur de position...) au stockage de données informatiques. En effet, la recherche incessante visant à minimiser la taille des systèmes technologiques pourrait profiter des matériaux multiferroïques dans la réalisation des systèmes miniaturisés de haute performance. Plutôt qu'utiliser deux matériaux, l'un ferroélectrique et l'autre ferromagnétique, il serait possible d'utiliser un seul système multifonctionnel. Ces matériaux multiferroïques sont aussi prometteurs pour des applications technologiques basées sur la possibilité de contrôler l'état magnétique d'un système par un champ électrique. Ils sont en particulier d'excellents candidats pour de futures mémoires de stockage informatique [2].

Afin de bien comprendre les phénomènes de base qui engendrent le caractère multiferroïque, il est nécessaire de classifier les différents types de matériaux multiferroïques selon les paramètres microscopiques qui déterminent leurs propriétés ferroélectriques. En effet, un ordre magnétique est seulement dû à l'interaction d'échanges entre les différents moments magnétiques localisés. Toutefois, la ferroélectricité peut être due à plusieurs sources microscopiques et, par conséquent, il y a aussi différentes origines microscopiques du caractère multiferroïque. La première famille est appelée « multiferroïques de type I » et englobe les matériaux dont la ferroélectricité et le magnétisme apparaissent indépendamment l'un de l'autre. La deuxième famille est nommée « multiferroïques de type II ». Leur caractère ferroélectrique existe uniquement à cause des arrangements magnétiques particuliers.

Le tableau 1.1 résume les différentes propriétés des multiferroïques de type I et II [3].

<b>Multiferroïques de type I</b>	<b>Multiferroïques de type II</b>
Les ordres électrique et magnétique n'apparaissent pas simultanément	La ferroélectricité existe à cause des arrangements magnétiques particuliers
La polarisation électrique est forte	La polarisation électrique est faible
Un faible couplage entre les deux paramètres d'ordre	Un fort couplage entre les deux paramètres d'ordres

**Tableau 1.1-Propriétés des multiferroïques de type I et II**

Les pérovskites est une famille de matériaux qui a prouvé, ces dernières années, une importance considérable dans les progrès technologique, particulièrement par ses propriétés électrique comme la pyroélectricité et piézoélectricité, les effets électro-optiques linéaire et non linéaire et les propriétés diélectriques et supraconductrices. Ces propriétés changent d'une pérovskite à une autre selon la structure cristalline et la composition chimique des pérovskites [4].

## 1.2. Les oxydes de structure pérovskite $ABO_3$

### 1.2.1. Structure cristalline

De nombreux composés adoptent la structure type pérovskite, cette appellation provenant de celle du minéral  $CaTiO_3$ . En 1830, le géologue Gustav Rose, qui a été le premier à étudier ce composé naturel, le nomma en l'honneur du Comte Lev Aleksevich von **Pérovskit**, célèbre minéralogiste russe.

La pérovskite idéale  $ABO_3$  est décrite dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées

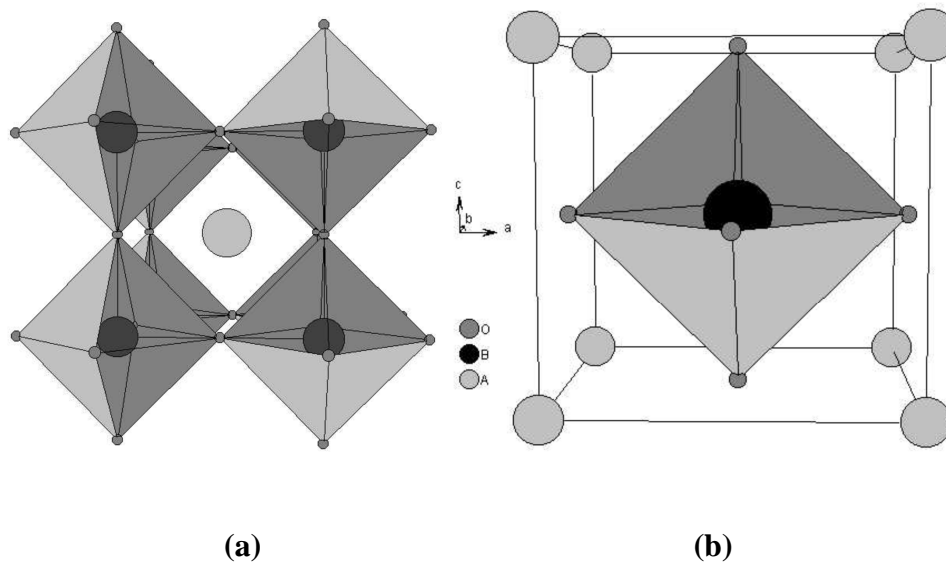


Figure 1.1- Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale[5]

En fait, en fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première Figure. 1.1 (a), A se trouve à l'origine, dans la position **1a** (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position **1b** ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ) et les oxygène se trouvent au milieu de chaque

arrête, dans la position **3d**  $(0, 0, \frac{1}{2})$ . Dans la deuxième façon Figure. 1.1(b), l'origine est déplacée d'un vecteur  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , ce qui amène A à occuper la position **1b**  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , B la position **1a**  $(0, 0, 0)$  les oxygènes se trouvant au milieu de chaque face, dans la position **3c**  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  [5].

### 1.2.2. Distorsion

Dans le cas idéal, la pérovskite possède une symétrie cubique. Cette symétrie est rarement rencontrée, la plupart des pérovskites cristallisent dans des systèmes de plus basse symétrie (orthorhombique, rhomboédrique)

Ces déformations de la structure trouvent leurs origines dans la déformation des octaèdres ou dans le déplacement des cations B. Si A et B ne présentent pas des tailles optimales pour former une structure cubique, les octaèdres vont subir une distorsion, se traduisant par une rotation et une éventuelle déformation des octaèdres, et ne présenteront alors plus un parfait alignement ; l'angle B-O-B (angle entre deux octaèdres) s'éloigne alors de  $180^\circ$ . Différentes symétries de la pérovskite sont présentées sur la Figure 1.2. Notons que certaines pérovskites peuvent présenter une structure hexagonale où la distorsion est telle que les octaèdres sont joints par les faces [7].

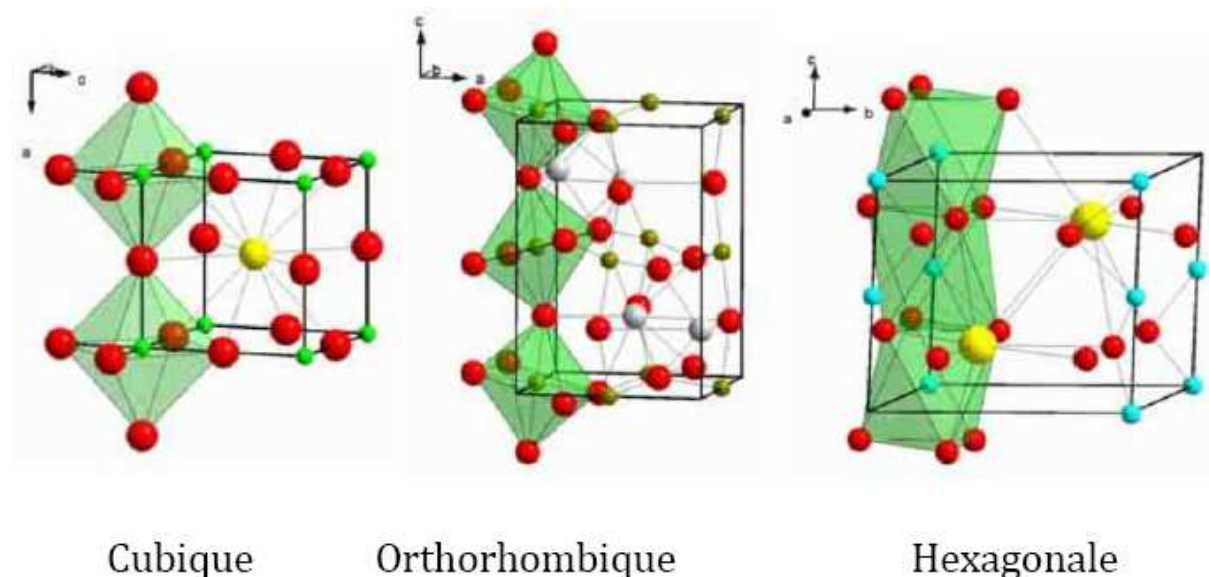


Figure 1.2 - Quelques symétries de la structure pérovskite [7]

**1.2.3. Facteur de tolérance**

Goldschmidt en 1927 a défini un paramètre  $t$ , appelé facteur de tolérance, ou facteur de Goldschmidt, permettant de prévoir la distorsion de la structure pérovskite  $ABO_3$  en fonction de la taille des ions A et B. Ce facteur  $t$  est donné par:

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

Où :

$t$  : facteur de Goldschmidt

$r_A$  : valeur des rayons ioniques des cations A

$r_B$  : valeur des rayons ioniques des cations B

$r_O$  : valeur des rayons ioniques de l'anion Oxygène

$t$  n'est cependant qu'un facteur purement géométrique (considérations stériques) et ne constitue qu'un moyen semi-quantitatif de prévoir la structure d'un composé de type pérovskite  $ABO_3$  [8].

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour  $t$  très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par  $t$  compris entre 0.75 et 1.06. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau 1.2.

	0,75<t<1,06			
	Pérovskites			
T<0,75 ilménite	0,75<t<0,95 Distorsion orthorhombique	0,96<t<0,99 Distorsion rhomboédrique	0,99<t<1,06 cubique	t>1,06 hexagonal

**Tableau 1.2.- Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance**

**1.2.4. Notation de Glazer**

Notons également l'élégant travail de A.M Glazer, concernant la représentation des distorsions de la structure pérovskite et la mise en place de sa notation. Glazer propose de définir 23 systèmes de rotations ou « tilt » des octaèdres, selon 1, 2 ou 3 axes. La notation est

constituée de trois lettres, avec un exposant sur chaque lettre, représentant la rotation autour de chaque axe. Ainsi, la première lettre correspond à l'axe a, la deuxième à l'axe b et la troisième à l'axe c. La lettre définit l'amplitude de la rotation, a, b ou c (mais pas l'axe) ; une même lettre est utilisée si l'amplitude de rotation est identique, sinon une lettre différente est utilisée. L'exposant peut prendre trois « valeurs » et indique le sens de rotation des octaèdres. Le symbole « - » est utilisé si les octaèdres d'une même couche tournent dans le sens contraire, et le symbole « + » est utilisé si les octaèdres d'une même couche tournent dans le même sens. S'il n'y a aucune rotation de l'octaèdre suivant l'axe le symbole « 0 » est utilisé. Par exemple, la notation  $a^0 a^0 a^0$  décrit la structure cubique (aucune rotation),  $a^+ b^- b^-$  décrit par contre un structure orthorhombique (rotation suivant a, de même sens entre deux couches, rotation selon b et c de même amplitude et de sens contraire d'une couche à l'autre). La Figure 1.3 présente les notations de Glazer pour différentes symétries [9, 10].

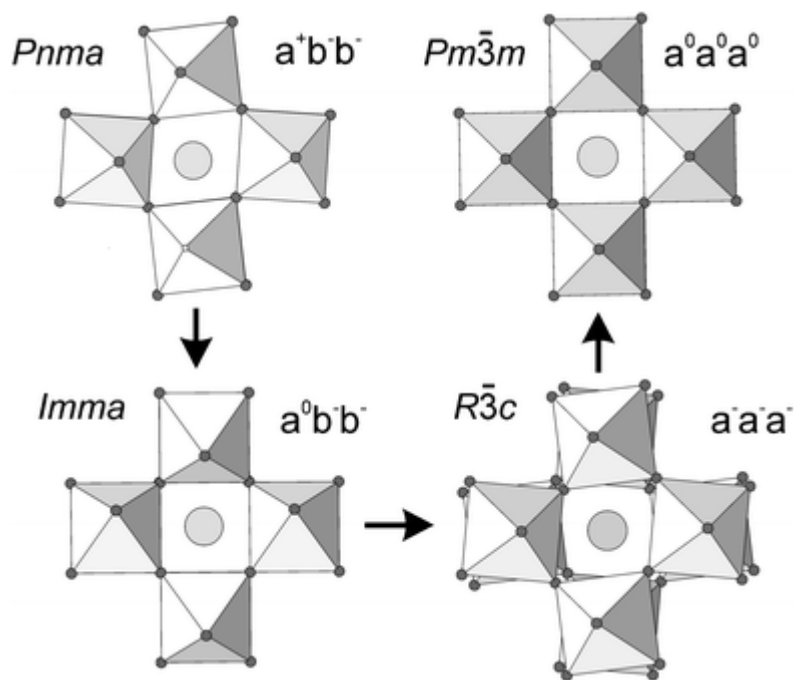
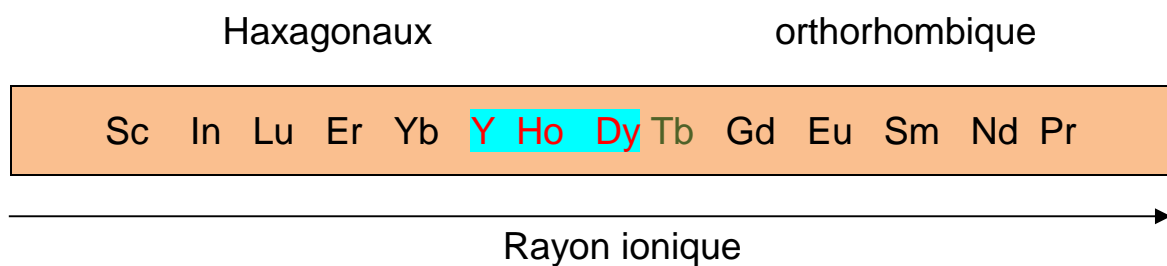


Figure 1.3 - Notation de Glazer pour différentes symétries [25]

### 1.3. Les composés $\text{RMnO}_3$

La structure des manganites de terre rare  $\text{RMnO}_3$  stabilise en fonction du rayon de la terre rare. Ces composés existent en deux variétés suivant la terre rare utilisée (Figure 1.4):

- Les composés dont le rayon ionique de la terre rare est le plus petit cristallisent dans une structure hexagonale (groupe d'espace  $P6_3cm$ ). Il s'agit des composés Ho, Dy, Er, Tm, Yb, Lu et  $YMnO_3$ .
- Les composés dont le rayon ionique de la terre rare est le plus élevé cristallisent dans une structure de type pérovskite orthorhombique (groupe d'espace  $Pbnm$ ). Il s'agit des composés La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Y, Ho et  $DyMnO_3$ .
- Les composés Ho, Y et  $DyMnO_3$  cristallisent dans une structure soit orthorhombique soit hexagonale suivant les conditions de synthèse utilisées [11].



**Figure 1.4 - Evolution de la structure stabilisée par les composés  $RMnO_3$  en fonction du rayon de la terre rare**

### 1.3.1. Orthorhombiques

#### a. Structure cristalline

La structure  $RMnO_3$  ( $R = La, Pr, Nd, Sm, \dots, Dy$ ) est orthorhombique [12], elle appartient à la famille de la symétrie  $Pbnm$ . Les ions de terre rare sont entourés par des octaèdres de  $MnO_6$  qui sont liés entre eux par les coins selon les 3 axes.

La Figure 1.5 présente la structure de la maille orthorhombique, qui est caractérisée par 3 paramètres de réseau distincts  $a, b \approx a$  et  $c \approx \sqrt{3}a$  et 3 angles  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . La distorsion de la maille augmente quand le rayon de l'ion de terre rare diminue [13].

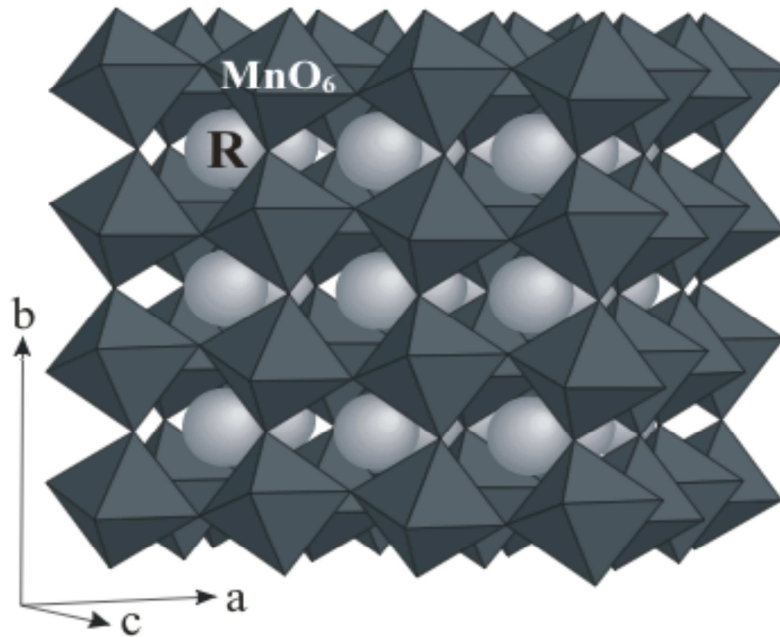


Figure 1.5 -Structure cristalline des composés  $\text{RMnO}_3$  orthorhombiques [13]

**b. Structure Magnétique**

La structure magnétique de la famille  $\text{RMnO}_3$  orthorhombique dépend de la taille de l'ion de terre rare. La figure 1.6 représente le diagramme de phase en fonction de la température et de l'angle Mn-O-Mn.

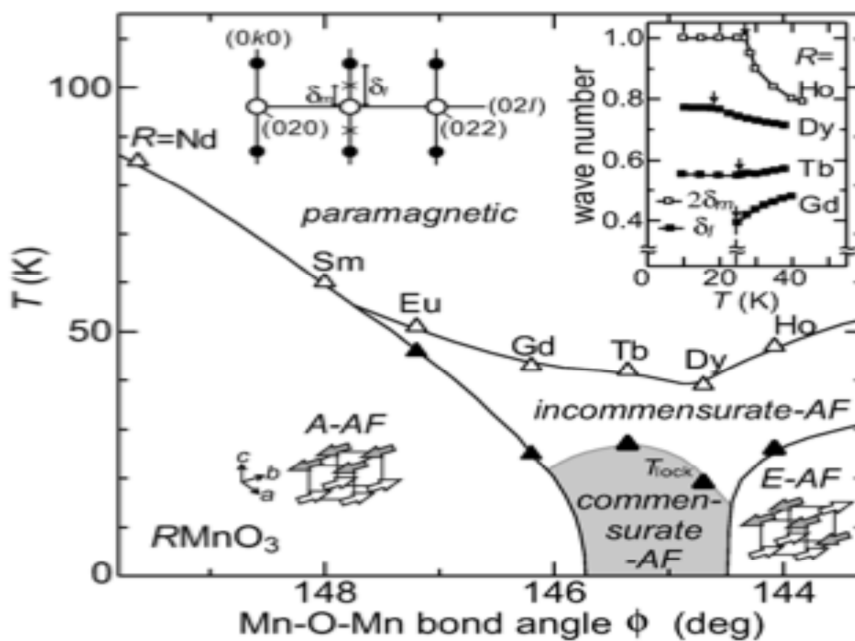


Figure 1.6 - Diagramme de phase magnétique des  $\text{RMnO}_3$  orthorhombiques en fonction de la température et de l'angle des liaisons Mn-O-Mn. Cet angle est inversement proportionnel au rayon de l'ion de terre rare [25]



Le diagramme de phase magnétique des  $\text{RMnO}_3$  présente de nombreuses transitions de phases :

- Les composés La, Pr, Nd et  $\text{SmMnO}_3$  dont l'angle de liaison est le plus petit ne présentent qu'une transition de phase de l'état paramagnétique vers un état de Néel caractérisé par un ordre des Mn ferromagnétique dans les plans (a,b) et antiferromagnétique le long de l'axe c (de plans à plans).
- Quand le rayon de la terre rare diminue, l'angle Mn-O-Mn augmente et les composés Eu et  $\text{GdMnO}_3$  présentent deux transitions de phase magnétique. La première à  $T_N \approx 40\text{K}$  correspond à la mise en ordre des Mn dans une structure incommensurable. A plus basse température la structure magnétique évolue vers une structure incommensurable avec le réseau du vecteur de propagation  $K=0$ , identique à la phase magnétique stabilisée par les composés Nd et  $\text{SmMnO}_3$ .
- Pour des rayons encore plus petits, les composés Tb et  $\text{DyMnO}_3$  stabilisent à  $T_N$  la même structure en ondes de densité de spin que les composés Eu et  $\text{GdMnO}_3$ . En dessous de la température  $T_{lock}$ , la structure onde de densité de spin se transforme en une structure spirale complexe.
- Enfin les composés Ho et  $\text{YmMnO}_3$  dans leur phase orthorhombique stabilisent à  $T_N$  la structure onde de densité de spin incommensurable puis transitent vers une structure de spins dans le plan (a,b) couplés antiferromagnétique de plans à plans [13].

### 1.3.2. Hexagonaux

#### a. Structure cristalline

Les composés  $\text{RMnO}_3$  dont le rayon ionique de la terre rare est le plus petit cristallisent dans une structure hexagonale [14]. Elle peut être représentée comme un empilement dense de type ABCACB d'atomes d'oxygène. Les ions de manganèse  $\text{Mn}^{3+}$  sont placés dans une bipyramide triangulaire distordue et les ions de terre rare  $\text{R}^{3+}$  sont entourés par sept atomes d'oxygène [12]. Toutes les réflexions de Bragg s'indexent dans le groupe d'espace hexagonal  $P6_3cm$ . La maille élémentaire est constituée par six unités de  $\text{RmnO}_3$  [13], la structure hexagonale est présentée à la Figure 1.7.

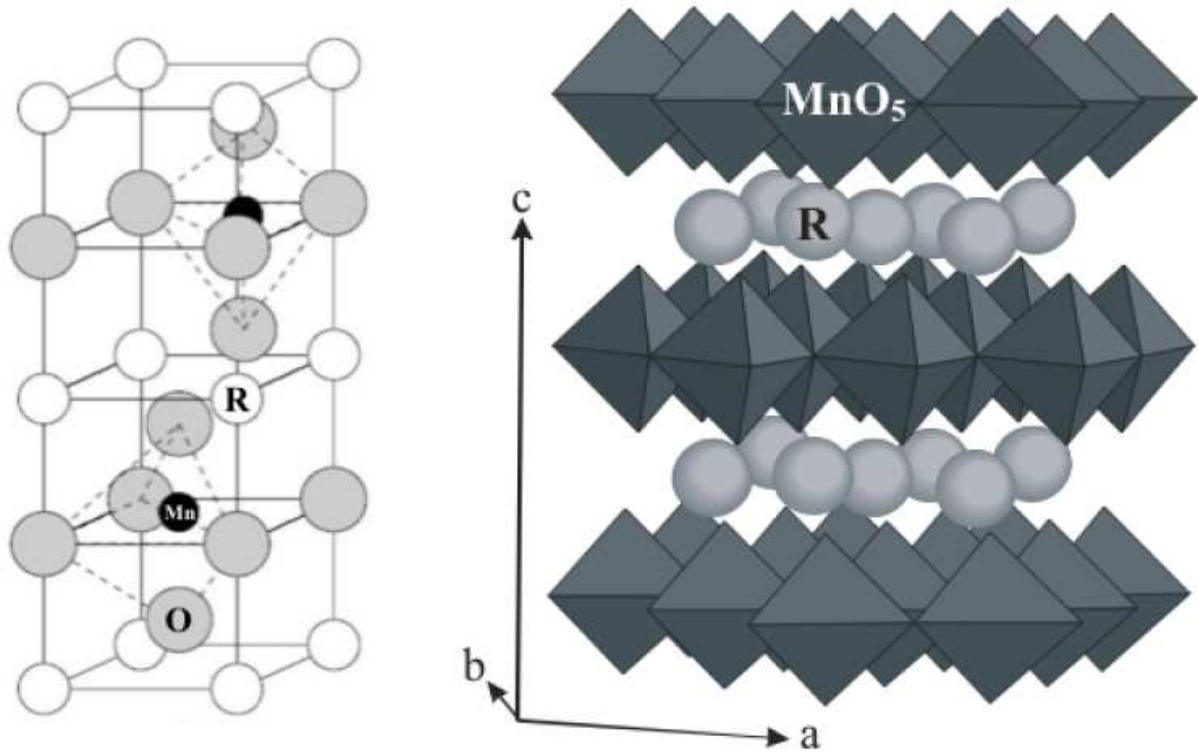


Figure 1.7 - Structure cristalline des composés  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux [26]

### b. Structure Magnétique

L'ordre magnétique des manganites hexagonaux est antiferromagnétique. Les spins du manganèse s'ordonnent dans un réseau triangulaire frustré en deux dimensions, ces spins sont distribués dans le plan ( $a$ ,  $b$ ). Deux types d'ordre magnétique sont possibles, appelés  $\alpha$  et  $\beta$  qui sont respectivement ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Pour les composés hexagonaux, la température d'ordre antiferromagnétique  $T_N$  est comprise entre environ 70 et 120 K selon la terre rare impliquée [15].

Six structures magnétiques (Figure 1.8) associées aux Mn sont compatibles avec le groupe d'espace  $P6_3cm$  [16]. Malgré le faible nombre de configurations accessibles, il est très difficile de résoudre la structure magnétique des Mn expérimentalement. Du point de vue de la diffusion élastique des neutrons, le facteur de structure de certaines configurations est identique les rendant indiscernables (elles sont dites Holométriques).

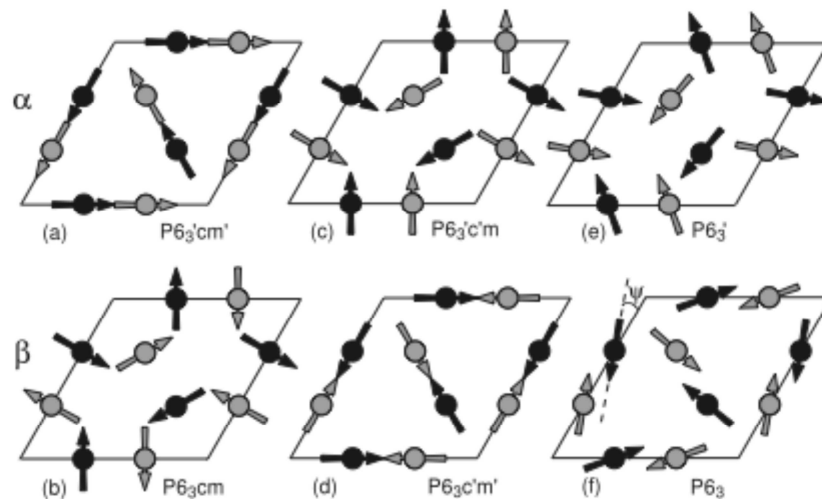


Figure 1.8 - Schéma des configurations magnétiques accessibles aux ions  $Mn^{3+}$  dans les  $RMnO_3$  hexagonaux [13].

#### 1.4. Les composés $RFeO_3$

Les ferrites de terres rares sont étudiées depuis longtemps, et les dernières années ont confirmé un intérêt certain pour leur étude (Figure 1.9). A partir des années 1990, le nombre de publications augmente avec les recherches orientées sur les propriétés d'activité catalytique pour la réduction de gaz [17, 18], et d'électrodes pour pile à combustible solide [19, 20].

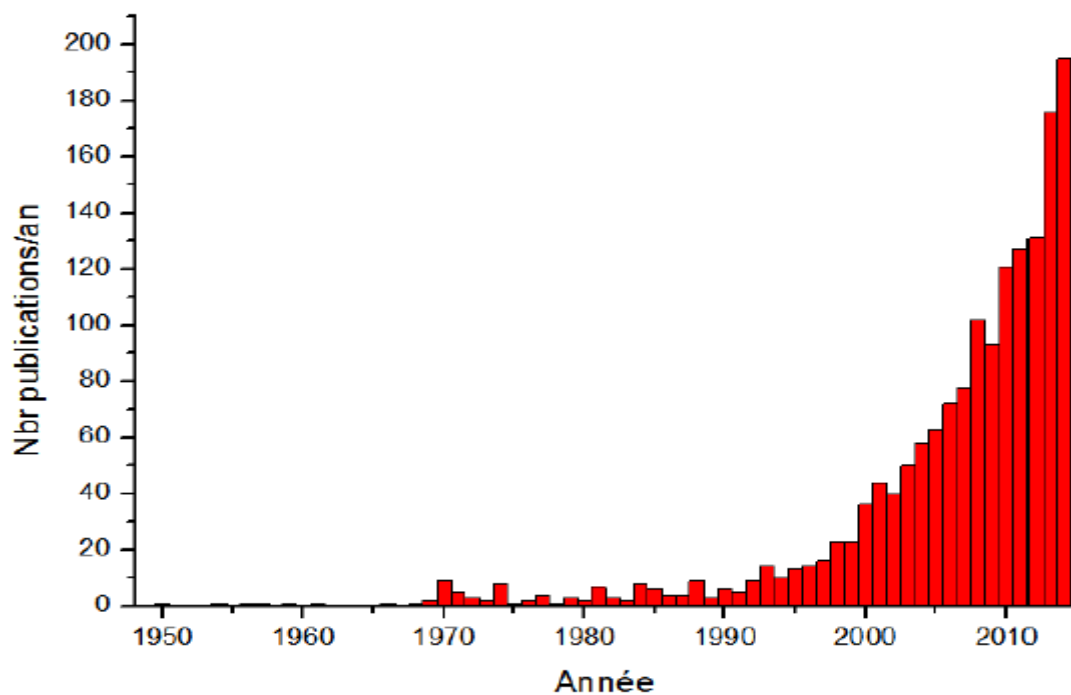


Figure 1.9 - Evolution du nombre de publications sur  $LaFeO_3$  par année, source sciencedirect.com

### 1.4.1. Propriétés structurales

L'ensemble des ferrites de terres rares cristallisent dans un système orthorhombique (La plupart des structures pérovskites orthorhombiques observées sont iso structurales de  $\text{GdFeO}_3$ , du groupe d'espace  $Pbnm$ ). Dans cette structure, les ions de Fe sont coordonnés à six anions d'oxygène, résultant en octaèdre avec l'ion de fer qui se situe au centre. L'espèce cationique R se situe dans la zone interstitielle entre les structures octaédriques et est coordonnée par 12 anions d'oxygène.

La distorsion est également rendue compte par le facteur de Goldschmidt reporté pour quelques orthoferrites dans le Tableau 1.3. Les valeurs sont déterminées à partir des rayons ioniques donnés par la table de Shannon, en tenant compte d'une coordinence de 8 pour  $\text{R}^{3+}$ , et 6 pour  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$ . Notons que l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  possède deux configurations électroniques différentes, une configuration HS (High Spin), possédant deux électrons non appariés sur l'orbitale  $e_g$ , et une configuration LS (Low Spin) ne possédant aucun électron sur l'orbitale  $e_g$ . Le facteur de Goldschmidt a été calculé en considérant la configuration HS ; configuration la plus probable dans les conditions de température et de pression ambiantes [21]. Ce facteur s'éloigne de plus en plus de l'unité lorsque la taille de la terre rare diminue, indiquant une plus grande distorsion. Notons que le facteur octaédrique, quant à lui, ne varie pas ( $r_{\text{Fe}}/r_{\text{O}}$ ), et vaut 0.467, il est donc bien compris dans l'intervalle de stabilité. Les différents paramètres structuraux (facteur d'orthorhombicité  $c/a$  ainsi que  $(a \times \sqrt{2})/b$ , Fe-O-Fe l'angle entre les octaèdres) indiquent que la maille est de plus en plus orthorhombique lorsque la taille de la terre rare diminue

	Valeur de t ( $\text{Fe}^{3+}$ configuration HS)
<b>LaFeO<sub>3</sub></b>	<b>0,886</b>
<b>PrFeO<sub>3</sub></b>	<b>0,875</b>
<b>NdFeO<sub>3</sub></b>	<b>0,869</b>
<b>SmFeO<sub>3</sub></b>	<b>0,858</b>

**Tableau 1.3 - Valeur du facteur de tolérance des orthoferrites  $\text{RFeO}_3$  (R = La, Pr, Nd, Sm)**

### 1.4.2. Propriétés magnétiques

La découverte des mémoires à bulles par Boeck en 1970 fait apparaître un certain engouement pour les orthoferrites grâce à leurs propriétés magnétiques particulières (existence de domaines magnétiques permettant un stockage de données en l'absence d'alimentation électrique).

Toutes les ferrites de terres rares sont antiferromagnétiques, mais selon leur symétrie, l'origine des propriétés magnétiques est différente.

Un aspect intéressant des orthoferrites  $RFeO_3$ , il s'agit des variations dans les interactions R–O et Fe–O qui peuvent être observées avec des variations de la taille des ions R ainsi qu'une distorsion de l'octaèdre d'oxygène, qui affecte finalement la température de Néel antiferromagnétique. La température de transition antiferromagnétique diminue avec la diminution de  $r_{R^{3+}}$ . Où  $LaFeO_3$  possède une température de Néel de 740K, la plus haute de la famille des ortho ferrites (Figure 1.10).

Z. Zhou et al. montrent une réorientation de spin spontanée qui a été observée dans  $RFeO_3$  ( $R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er$  et  $Tm$ ) à différentes températures, mais n'a pas été observée dans  $SmFeO_3$  et  $GdFeO_3$ . Pour  $YbFeO_3$ , la réorientation de spin n'a pas été observée, mais une température de congélation indiquant le comportement du verre de spin. Pour  $EuFeO_3$  et  $LuFeO_3$ , une transition anormale a été observée, ce qui pourrait également indiquer l'existence d'une réorientation de spin des ions Fe [22].

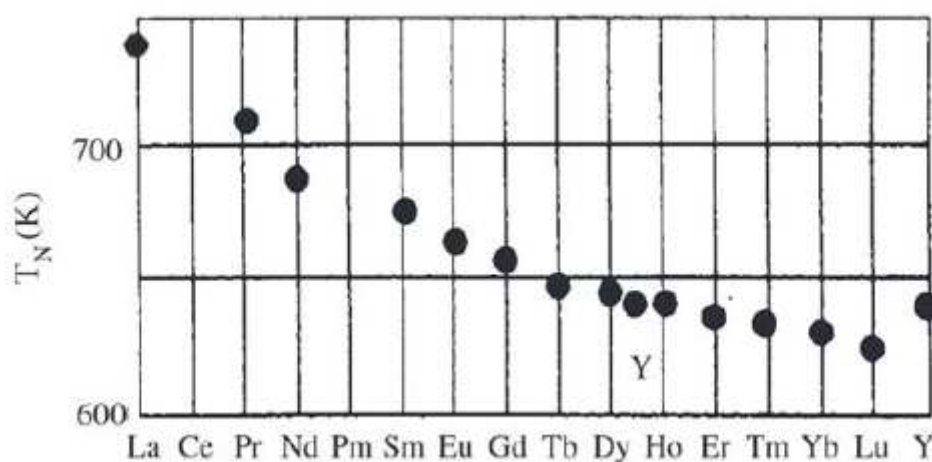


Figure 1.10 - Evolution de la température de Néel de plusieurs ortho ferrites

1.5. Le composé  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

$\text{PrFeO}_3$  et  $\text{PrMnO}_3$  sont des pérovskites qui cristallisent dans un système orthorhombique, Groupe d'espace  $\text{Pnma}$ , 62 (Figure 1.11). Les paramètres de maille de ces deux composés sont présentés dans le tableau 1.4.

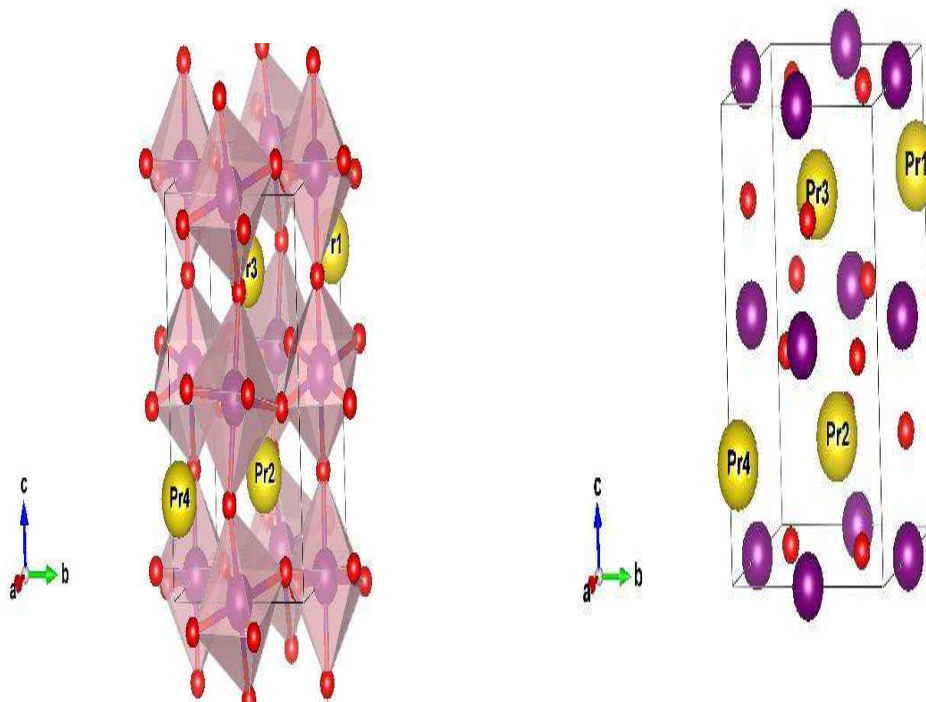


Figure 1.11- Structure orthorhombique du  $\text{PrMn/FeO}_3$ , Les octaèdres  $\text{Mn/FeO}_6$  sont représentés en violet. Les ions Pr et O sont en jaune et en rouge, respectivement

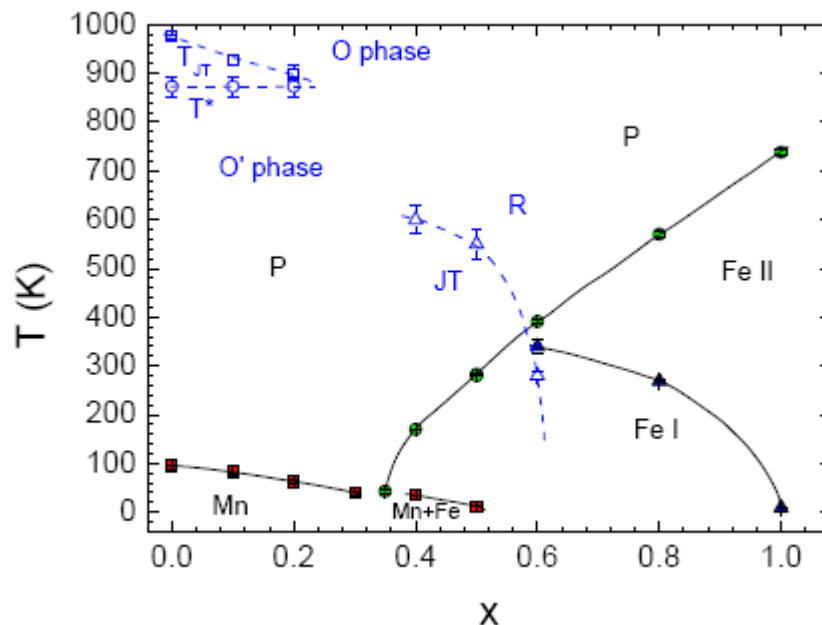
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$\text{PrMnO}_3$	5.429	5.654	7.731
$\text{PrFeO}_3$	5.482	5.578	7.786

Tableau 1.4 – Paramètres de maille de  $\text{PrMnO}_3$  et  $\text{PrFeO}_3$

Les deux composés  $\text{PrMnO}_3$  et  $\text{PrFeO}_3$  sont des antiferromagnétiques de type A. Le composé  $\text{PrMnO}_3$  s'ordonne de manière antiferromagnétique à  $T_N = 99\text{K}$ , tandis que  $\text{PrFeO}_3$  est antiferromagnétique au-dessus des températures ambiantes.

K. Sultan et al. [23] ont étudié les propriétés structurales, optiques et diélectriques de  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0,5 \leq x \leq 1$ ), les résultats indiquent des anomalies dans la partie réelle de la

permittivité diélectrique pour des températures inférieures à la température ambiante et pour  $x \leq 0,7$ . Tandis que, C. Ganeshraj et al. [24] ont démontré que le composé  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0,5$  s'ordonne ferromagnétiquement et que la température de Curie est inférieure à 200 K. Récemment, M. Mihalik et al. [25] ont étudié les propriétés structurales et magnétiques du système orthorhombique  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), l'étude a été réalisée sur des échantillons poly cristallins ( $x \leq 0,5$ ) ainsi que sur des échantillons monocristallins ( $0,5 \leq x$ ). Ces résultats permettent de construire un diagramme complexe de phases structurales et magnétiques pour le système  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  (Figure 1.12).



**Figure 1.12 - Diagramme de phases structurales et magnétiques du système  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$**

L'étude de la transition de phase magnétique par rapport à la composition chimique a révélé que la région  $0,4 \leq x \leq 0,5$  dans laquelle les ordres magnétiques à longue portée Fe et Mn existent simultanément et l'ordre magnétique de sous-réseau Mn est induit par le sous-réseau Fe. Les transitions de phase magnétique de réorientation de spin sont des caractéristiques typiques des échantillons de  $0,6 \leq x$ . Nous n'avons trouvé aucune trace d'ordre magnétique des ions Pr à des températures supérieures à 2 K.

Ces résultats expérimentaux et la liaison entre l'ordre ferromagnétique à  $x = 0,5$  et antiferromagnétique aux  $x = 0$  et  $x = 1$  nous motive à comprendre et à expliquer l'origine de ce comportement.



**Références :**

- [1] <https://scienceh.wordpress.com/les-multiferroiques-partie-1/> /2016/02/06
- [2] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, , 539030 (1944)
- [3] D. Khomskii. Classifying multiferroïques: Mechanisms and effects. Physics 2, 20 (2009).
- [4] Maamari Aicha. La structure électronique des pérovskites défectives en atome d'oxygéné de type  $MnO_{3-x}$  (M=Ba, Sr) : Calcul des premiers-principes, Université d'Oran, 2010/2011
- [5] Cristian PERCA. Structure cristalline et magnétique de pérovskites  $RbMn_2O_{6-d}$  ( d=0 et 0.5). Université de Paris XI ORSAY. 18 apr 2007
- [6] V.M.Goldschmidt: Die Gesetze der Krystallochemie. In: Die Naturwissenschaften Band 14, S. 477–485, Nr. 21, 1926,
- [7] Emile Haye. Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrites de lanthane  $LaFeO_3$  élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. Matériaux. Université de Lorraine (Nancy), 2016. Français. <tel-01541385>
- [8] ED-DNOUB Hafes. Contribution à l'étude des céramiques de type pérovskite  $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$  Elaboration et étude physico-chimique. Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, 2016
- [9] A.M. Glazer, Acta Crystallogr. B 28, 3384 (1972).
- [10] A.M. Glazer, Acta Crystallogr. Sect. A 31, 756 (1975).
- [11] J.A. Alonso and M.J. Martinez-Lope, Evolution of the Jahn–Teller Distortion of  $MnO_6$  Octahedra in  $RMnO_3$  Perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): A Neutron Diffraction Study, Inorg. Chem. 39. 917 (2000).
- [12] Sabeur Mansouri. Etude magnéto-optique des composés multiferroïques :  $DyMnO_3$  et  $TbMn_2O_5$ , UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE, 11 février 2015
- [13] Xavier Fabreges. Etude des propriétés magnétiques et du couplage spin/réseau dans les composés multiferroïques  $RMnO_3$  hexagonaux par diffusion de neutrons.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2010
- [14] Bertaut E.F. et Mercier M. 'Structure Magnétique De  $MnYO_3$ '. Physics Letters, 5(1) : 27 (1963).
- [15] B. Lorenz. Hexagonal Manganites-( $RMnO_3$ ): Class (I) Multiferroics with Strong Coupling of Magnetism and Ferroelectricity. J. Phys. : Condens Matter, 497073, 43(2013).
- [16] Brown P.J. et Chatterji T. Journal of Physics-Condensed Matter, 10085, 18(44) (2006)
- [17] Anja Lindstedt .Dan Strömberg. Mirosława Abul Milh. Applied Catalysis A: General, 116, Issues 1–2 . 109-126, 1 September 1994
- [18] Tsuyoshi Arakawa. Hiroshi Kurachi. Jiro Shiokawa, Journal of Materials Science, 20, Issue 4, 1207–1210 April 1985
- [19] E. Maguire, B. Gharbage, F.M.B. Marques, and J.A. Labrincha, Solid State Ion. 127, 329 (2000).
- [20] Z. Jing-Li, L. Yue-Dong, W. Guo-Biao, and L. Biao-Rong, Sens. Actuators Phys. 29, 43 (1991).



- [21] S. Javaid, M. Javed Akhtar, I. Ahmad, M. Younas, S.H. Shah, and I. Ahmad, J. Appl. Phys. 114, 243712 (2013).
- [22] Z. Zhou, L. Guo, H. Yang, Q. Liu, F. Ye, Journal of Alloys and Compounds 583, 21–31 (2014)
- [23] Khalid Sultan , M. Ikrama, K. Asokan. journal Vacuum. Vacuum 99, 251e258 (2014)
- [24] C. Ganeshraj, Rabindra Nath Mahato, D. Divyaa, and P. N. Santhosh. Journal of Applied Physics 09E305, 107 (2010);
- [25] M. Mihalik, Z. Jagli\_ci\_c, M. Fitta, V. Kave\_canský, K. Csach, A. Budziak, J. Briancin, M. Zentkova, M. Mihalik. Journal of Alloys and Compounds, 652e661, 687 (2016).

# **Chapitre 2**

## ***Méthodes de calcul***

## 2.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### 2.1.1. L'hamiltonien du système.

En théorie quantique, un système constitué d'un ensemble de particules (électrons et noyaux) est décrit par la fonction d'onde, qui satisfait à l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante [1] :

$$\mathbf{H} \Psi = E \Psi \quad (2.1)$$

Où

$\hat{H}$  : est l'opérateur hamiltonien

$\Psi$  : est la fonction d'onde

$E$  : est l'énergie totale du système

Un solide est une collection de particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules légères chargées négativement (électrons). Si nous avons  $N$  noyaux, nous sommes confrontés à un problème de  $(N+ZN)$  particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (2.2)$$

$\hat{T}_n$ : les énergies cinétiques des électrons.

$\hat{T}_e$  : les énergies cinétiques des noyaux.

$\hat{V}_{nn}$ : l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux.

$\hat{V}_{ne}$ : l'énergie potentielle d'interaction électrons-noyaux.

$\hat{V}_{ee}$ : l'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

Les valeurs propres de l'équation (2.1) ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes, à cause des interactions électroniques [2]. Comment résoudre le problème à plusieurs corps ? Il est impossible de répondre à cette question sans faire une série d'approximation. La résolution de l'équation (2.1) amena Born et Oppenheimer à faire une première approximation pour séparer l'étude des noyaux de celle des électrons [3].

### 2.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Le calcul des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde d'une molécule (même de taille modeste) est une tâche extrêmement lourde. L'approximation de Born-Oppenheimer (BO)

permet de la soulager grandement. Cette méthode a été publiée en 1927 par Born et Oppenheimer et est toujours utilisée en chimie quantique. Dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons et une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires. De ce fait, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) + \Psi_N(\vec{R}) \quad (2.3)$$

Où  $\Psi_N(\vec{R})$  est la fonction d'onde associée aux noyaux et  $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$  est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position  $\vec{R}$ . L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_n(\vec{R}) + E_{ele}(\vec{R}) \quad (2.4)$$

Donc :

$$[\hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e] \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_{ele}(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.5)$$

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (2.5). Les premières sont celles de Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont très utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. La DFT s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante. Son histoire revient à la première trentaine du 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [5].

### 2.1.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  :

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.6)$$

Puis, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.7)$$

Avec

$\rho_0$  : la densité de l'état fondamental

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \widehat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.8)$$

Où

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \widehat{T} + \widehat{V} | \Psi \rangle \quad (2.9)$$

Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$ .

#### 2.1.4. Les équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [6] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho]$  s'écrit sous la forme:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.10)$$

$V_{xc}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation,  $V_{ext}$  décrit l'interaction coulombienne des électrons avec le potentiel externe,  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction et  $V_H$  (le terme de Hartree) est le potentiel d'interaction coulombienne d'une distribution de charge classique (c'est-à-dire qui ne prend pas en compte l'aspect discret des électrons) s'écrit :

$$V_H[\mathbf{r}] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (2.11)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation :

$$\widehat{V}_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.12)$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupés :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Phi_i^*(\vec{r}) \Phi_i(\vec{r}) \quad (2.13)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors comme suit :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle, i=1, \dots, N \quad (2.14)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (2-14), appelés équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes  $V_H + V_{XC} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de  $r$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

### 2.1.5. Potentiel d'échange et corrélation

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de coulomb au-delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons

La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps.

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie  $\epsilon_{xc}$  d'échange corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité [7,8].

#### 2.1.5.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham [9,10], c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange- corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.15)$$

Où:

$\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$  = l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (2.16)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.17)$$

Où :

$\varepsilon_x$  = l'énergie d'échange

$\varepsilon_c$  = l'énergie de corrélation.

$\varepsilon_{xc}$  = peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage [11,12].

### 2.1.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point  $\mathbf{r}$ , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de  $\rho(\mathbf{r})$ . La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ , à travers son gradient  $\nabla \rho(\mathbf{r})$ . C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donnée par l'équation [13] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (2.18)$$

Où  $f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]$  étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle  $(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}))$ . La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Ernzerhof (PBE) en 1996 [14].

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre.

### 2.1.6. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelés orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum C_{ji} \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.19)$$

Dans laquelle  $\Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  sont les fonctions de base et les  $C_{ji}$  les coefficients de développement [6].

Il est possible de déterminer les coefficients  $C_{ji}$  en résolvant l'équation séculaire d'une manière auto-cohérente pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie total en maintenant les orbitales orthogonales entre elles.

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S})\mathbf{C}_i = \mathbf{0} \quad (2.20)$$

Où  $H$  représente la matrice hamiltonien et  $S$  la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  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 (2.13).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.21)$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [6].



**2.1.7. Théorème de Bloch et ondes planes**

La fonction de Bloch est le produit d'une onde plane par une fonction périodique dans l'espace réel qui peut donc être développée en série de Fourier. On obtient ainsi :

$$\Psi_{\mathbf{K}} = e^{i\mathbf{K}r} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{G}r} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{K}+\mathbf{G}}(\mathbf{K}) e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})r} \quad (2.22)$$

$\mathbf{G}$  représente les vecteurs du réseau réciproque.

Pour décrire exactement une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait théoriquement un nombre infini d'ondes planes, ce qui est irréalisable numériquement. En pratique, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à l'énergie de coupure ( $E_{\text{cut}}$ ).

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 < E_{\text{cut}} \quad (2.23)$$

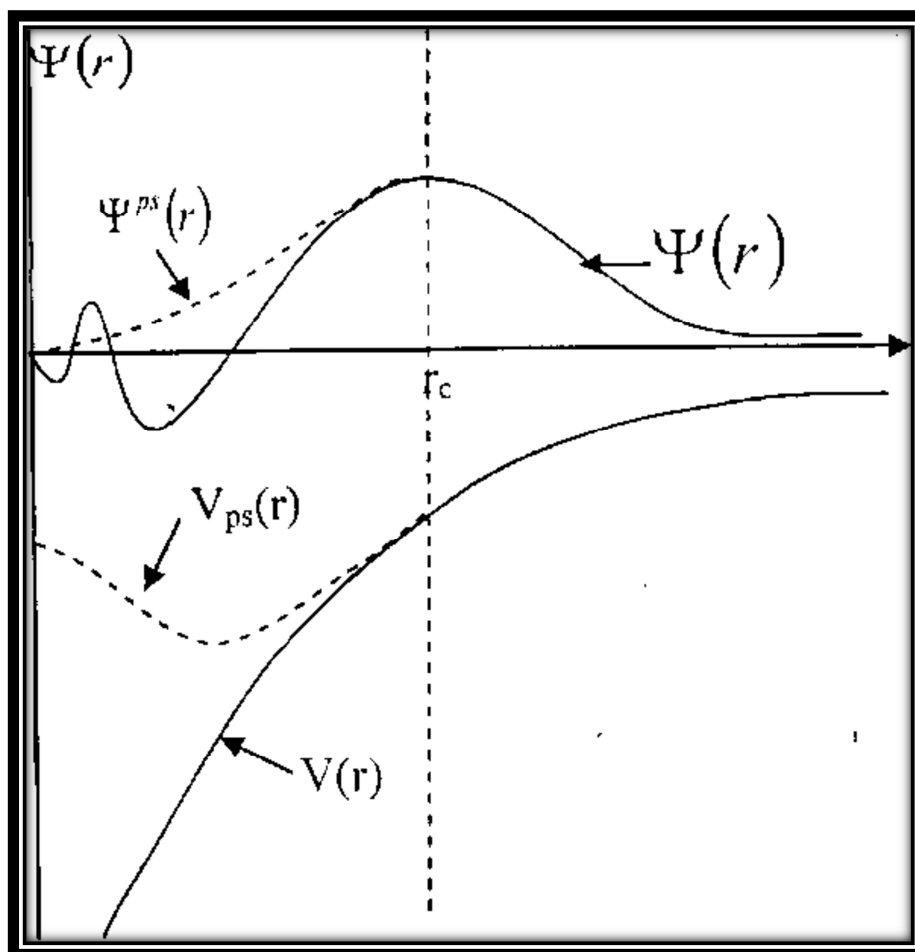
Les ondes planes possédant une énergie cinétique faible jouent un rôle plus important que celles ayant des énergies cinétiques grandes. L'introduction d'un rayon de coupure (*cut-off*) permet alors de réduire la base à une dimension finie. Ce *cut-off* d'énergie cinétique induit une erreur dans l'estimation de l'énergie totale du système. Cette dernière peut être réduite en augmentant le rayon de coupure. En pratique, le *cut-off* utilisé est fonction des systèmes étudiés.

**2.1.8. Approximation des pseudo-potentiels**

L'emploi du pseudo-potentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé son efficacité ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide.

Dès lors que ces électrons ne sont pas directement impliqués dans la cohésion globale du système, en première approximation, qu'ils restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. Le concept de base du pseudo-potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde  $\Psi(r)$  représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde  $\Psi_{\text{ps}}(r)$  (Figure 2.1). L'égalité  $\Psi_{\text{ps}}(r) = \Psi(r)$  est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon ( $r_c$ ) autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de  $\Psi_{\text{ps}}(r)$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [16].



**Figure 2.1: Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel (Illustration tirée de la référence [17])**

Les pseudo-potentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultra-soft). La première génération de pseudo potentiels ultra doux a été proposée par Vanderbilt [15], ce sont les pseudo-potentiels appelés USPP. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à normes conservées, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'ondes planes inférieures et donc une énergie de coupure également très inférieure. Par contre, leur construction est plus complexe et leur utilisation dans un code de calcul nécessite des routines supplémentaires et donc un temps et une complexité de programmation accrus. Par la suite, Blöchl [18] a introduit l'approche PAW (Projector Augmented Wave). Elle est basée, comme pour un pseudo-potentiel classique, sur une partition de l'espace entre une zone dite "d'augmentation" proche du noyau en-deçà de  $r_c$  et une zone interstitielle au-delà de  $r_c$ . Dans cette dernière, la fonction d'onde PAW est exactement égale à la fonction d'onde "tous électrons". Dans la zone d'augmentation, la fonction d'onde PAW est issue d'une transformation linéaire appliquée à la fonction d'onde "tous électrons" (approximation de cœur gelé ou frozen core). Il est donc possible de reconstruire à tout moment la fonction

d'onde "tous électrons" à partir de la fonction d'onde PAW. Cette construction confère à l'approche PAW une robustesse proche de celle des calculs "tous électrons" tout en assurant un gain temporel certain. Elle reste néanmoins plus coûteuse que l'approche US. L'approche PAW est plus performante, notamment pour les systèmes magnétiques.

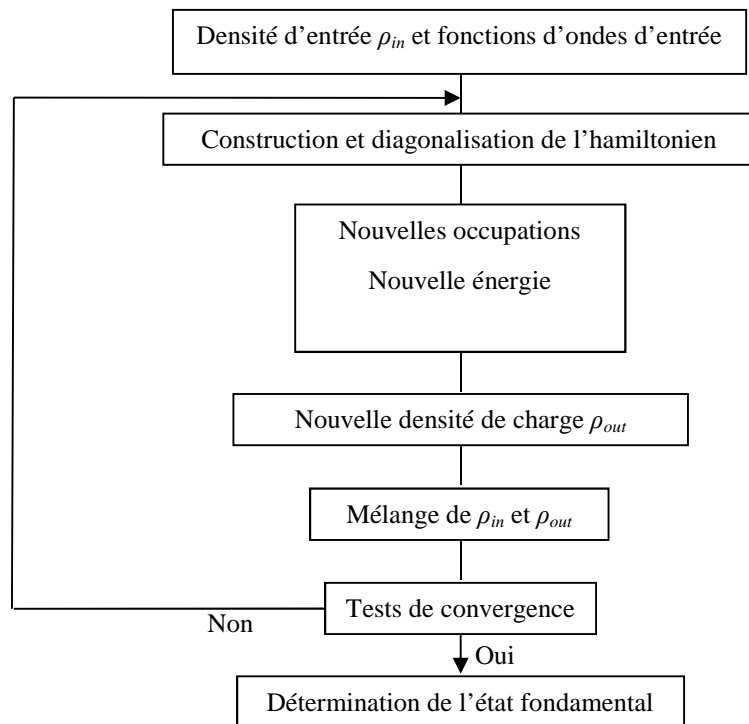
Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudo-potentiel et le potentiel réel est grand mais plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudo-potentiel c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'application. Il a été mentionné précédemment que les électrons de cœur sont décrits par des fonctions d'ondes avec d'importantes variations d'amplitudes qui nécessitent un grand nombre d'ondes planes pour être décrites correctement. Avec un grand rayon de coupure, La pseudo fonction d'onde sera décrite par peu d'ondes planes ce qui permettra une convergence plus rapide et un lissage dans la zone de cœur, on parlera alors de pseudo-potentiel « doux ». Mais, toutes les fonctions radiales étant gelées jusqu'au rayon de coupure, y compris celles des électrons de valence qui sont eux traités explicitement, elles ne pourront pas toujours être adaptées en fonction de l'environnement de l'atome. La transférabilité du pseudo-potentiel sera donc diminuée. Ainsi, l'utilisation d'un pseudo-potentiel plus « dur », c'est-à-dire avec un rayon de coupure plus petit, pourra être nécessaire dans certains cas pour bien décrire le système.

## **2.2. Le code VASP**

Le choix du code VASP repose en grande partie sur la volonté de travailler en ondes planes avec des pseudo potentiels PAW qui sont efficaces dans le cas des oxydes.

Le code VASP [19,20] (Vienna *ab initio* Simulation Package), est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une super cellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résoudre par la même occasion, le problème des effets de bords.

Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas  $n-1$  servent de données d'entrée au pas  $n$  (Figure 2.2). Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité  $\rho_0$ . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité  $\rho_1$ . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante  $\rho_2$  est soumise aux tests de convergence.



**Figure 2.2 : Principe du cycle auto-cohérent de VASP**

Tant que la différence n'est pas inférieure au critère de convergence, on considère que l'état fondamental n'est pas atteint. Ainsi, si le test est négatif,  $\rho_2$  est réinjectée dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. La procédure est répétée jusqu'à ce que le mélange des densités satisfasse les tests de convergence. Ce mélange des densités permet une convergence plus rapide car il atténue les fluctuations d'un cycle à l'autre et évite donc à priori, de fortes variations dans l'énergie totale du système.

**Références:**

- [1] P.M.A. Dirac, “Quantum Mechanics of Many-Electron Systems”, Proc. Roy. Soc (Londres) 123, 714-733 (1929).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln”, Ann. Phys. 87, 457-484 (1927).
- [3] Maamari Aicha. La structure électronique des pérovskites défectives en atome d’oxygéné de type  $MnBO_3-X(M=Ba, Sr)$  : Calcul des premiers-principes, Université d’Oran, 2010/2011
- [4] D.R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I, II, III”, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89, 111, 426 (1928)
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, Phys. Rev. 136, B864 B871 (1964).
- [6] W. Kohn, L.J. Sham “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, Phys. Rev. 140, A1133-A1138 (1965).
- [7] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. 5048, B 23 (1981).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [9] R. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohn, Phys. Rev. 1017, B 34 (1986).
- [10] R. M. Wentzcovitch, L. M. Cohn and P. K. Lam, Phys. Rev. 6058, B 36 (1987).
- [11] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [12] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [13] J. A. Sanjurjo et al, Phys. Rev. 4579, B 28 (1983).
- [14] M. Ferhat, B. Bouhafis, A. Zaoui et al, J. Phys. : condens-Matter. 7995, 10 (1995).
- [15] D. Vanderbilt, Phys. Rev. 7892-7895, B 41 (1990).
- [16] A. Zaoui and F. Elhadj Hassan, J. Phys, Condens-Matter. 18 , 3647 (2006).
- [17] M. Ferhat, A. Zaoui, M. certier et al, Physica. 2295, B 252 (1998).
- [18] P.E. Blöchl, Phys. Rev. 17953, B 50 (1994).
- [19] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, J. Colloid Interf. Sci. 680- 692, 184 (1996).
- [20] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 15-50, 6 (1996).

# **Chapitre 3**

## ***Résultats et discussions***

### 3.1. Introduction :

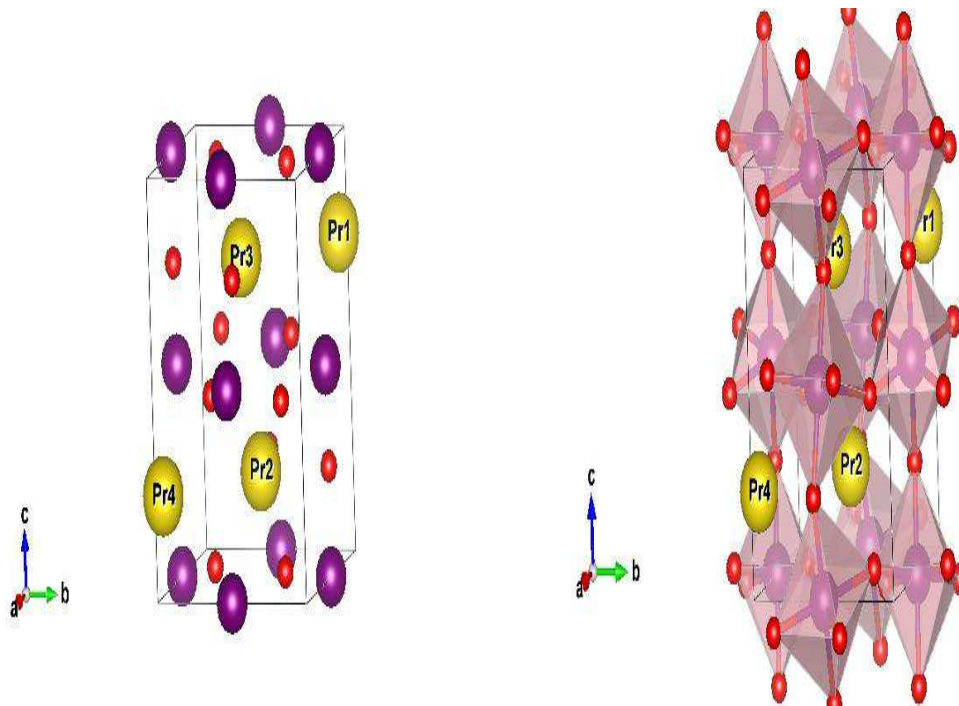
Notre travail a pour objectif d'examiner les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des deux matériaux pérovskites ( $\text{PrMnO}_3$  et  $\text{PrFeO}_3$ ) ainsi que leur composé  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  en fonction de la concentration  $x$ .

### 3.2. Etude des pérovskites $\text{PrMnO}_3$ et $\text{PrFeO}_3$ :

#### 3.2.1. Structure cristalline des $\text{PrMnO}_3$ et $\text{PrFeO}_3$ :

Les deux composés  $\text{PrMnO}_3$  et  $\text{PrFeO}_3$  cristallisent dans la structure orthorhombique elle appartient à la famille de la symétrie  $Pbnm$ .

Les ions de praséodyme sont entourés par des octaèdres de  $\text{MnO}_6$  ou  $\text{FeO}_6$  qui sont liés entre eux par les coins selon les trois axes cristallins (Figure 3.1).



**Figure 3.1. Structure orthorhombique du  $\text{PrMn/FeO}_3$ , Les octaèdres  $\text{Mn/FeO}_6$  sont représentés en violet. Les ions Pr et O sont en jaune et en rouge, respectivement**

#### 3.2.2. Détails de calcul :

La procédure de calcul sélectionnée au cours de ce travail repose sur l'utilisation du code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (Chapitre 2). Nous avons utilisé les pseudo-potentiels PAW [1] qui sont plus performants pour les systèmes magnétiques. La configuration électronique considérée dans les pseudo-potentiels PAW des composés  $\text{PrMnO}_3$  et  $\text{PrFeO}_3$  est donnée dans le tableau 3.1. Les

effets d'échange-corrélation avec spin polarisé, ont été traités en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew- Burke Ernzerhof (PBE) [2].

Atome	Configuration électronique
Pr	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>
Mn	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>
O	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
Fe	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>

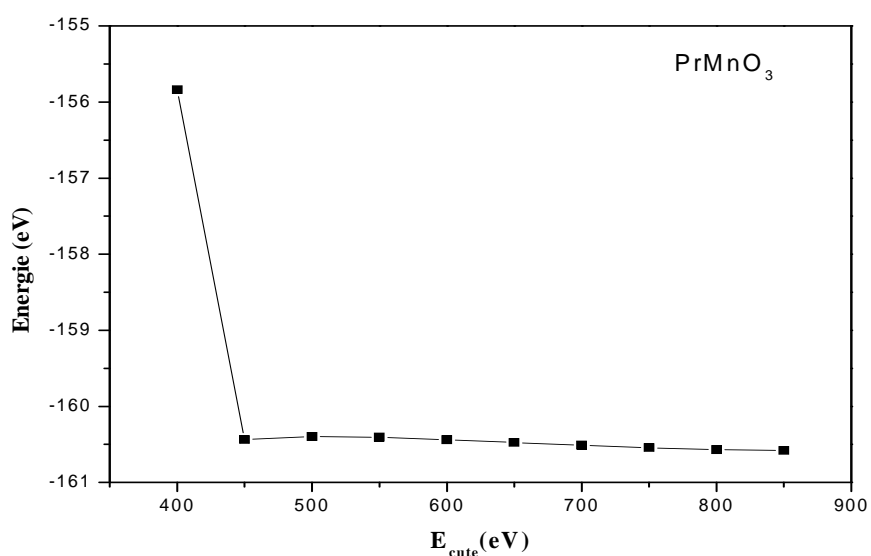
**Tableau 3.1. Configuration électronique considérée dans les pseudo-potentiels PAW du PrMnO<sub>3</sub> et PrFeO<sub>3</sub>**

### 3.2.3. Test de convergence :

Afin d'assurer une grande précision, l'énergie de coupure et le nombre de K-points sont optimisés jusqu'à la convergence de 10<sup>-6</sup> eV.

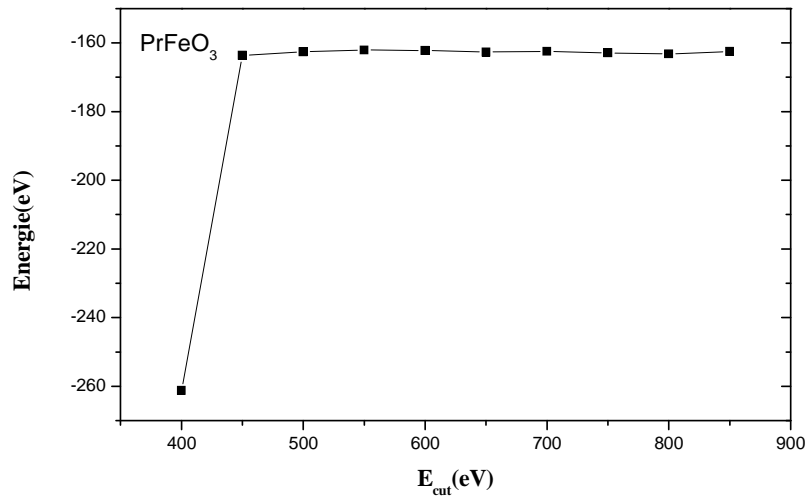
#### 3.2.3.1. Choix de l'énergie de coupure :

La figure 3.2 présente la variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure des deux composés. Les courbes montrent que la convergence d'énergie de coupure minimisant le nombre de bases d'ondes planes est atteinte à 450 eV à la fois pour le PrMnO<sub>3</sub> et le PrFeO<sub>3</sub>.



(a)





(b)

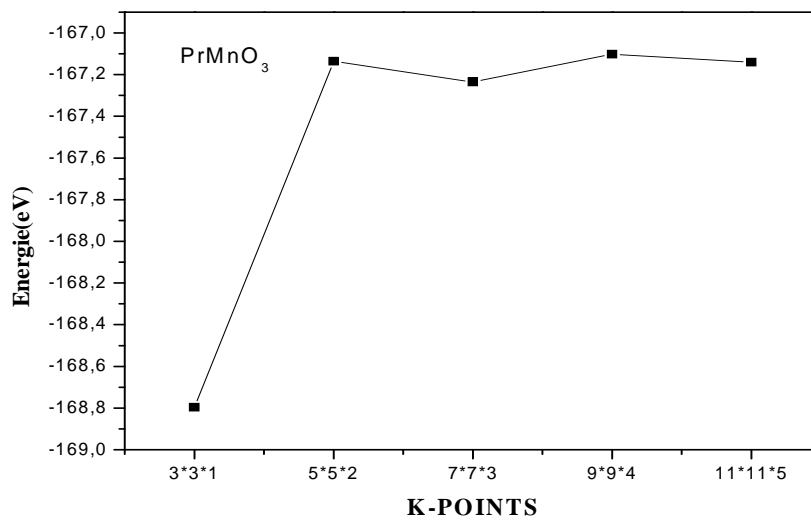
**Figure 3.2. Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour (a)  $\text{PrMnO}_3$  et (b)  $\text{PrFeO}_3$**

### **3.2.3.2. Choix du nombre de K-points :**

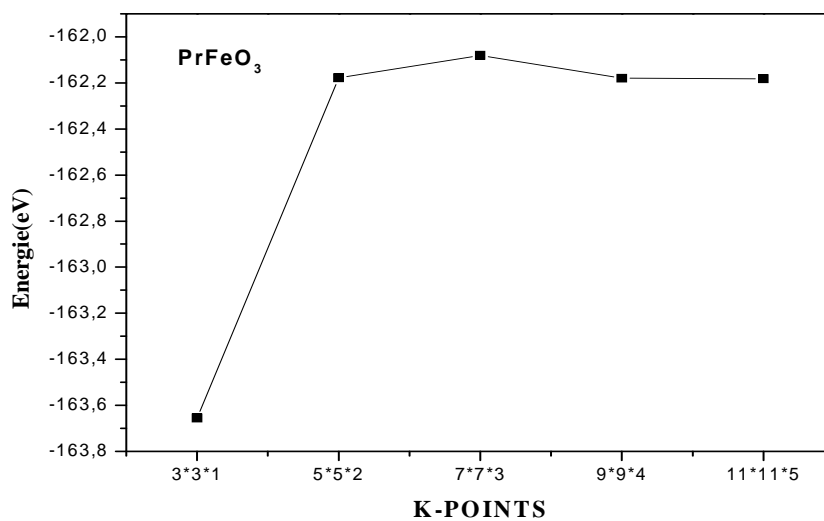
Les calculs sont effectués avec une grille de points k, nous avons utilisé la méthode de Monkhorst-Pack [3] pour générer automatiquement cette grille de points k dans VASP.

La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points K des composés  $\text{PrMnO}_3$  et  $\text{PrFeO}_3$  est représentée sur la figure 3.3. On remarque que l'énergie du système varie fortement pour des faibles valeurs des points K. par contre l'énergie du système ne varie que faiblement à partir des points K  $5 \times 5 \times 2$ . Ceci veut dire que le calcul a convergé, et que la valeur  $5 \times 5 \times 2$  représente la valeur optimisée.

Les valeurs optimisées de l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) et des points K seront utilisées par la suite dans nos calculs.



(a)



(b)

Figure 3.3. Variation de l'énergie totale en fonction du nombre du k-points pour (a)  $\text{PrMnO}_3$  et (b)  $\text{PrFeO}_3$

### 3.2.4. Propriétés structurales et magnétiques :

La détermination des structures d'équilibre est la première étape dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité.

Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{BV}{B'(B'-1)} \right] \times \left[ B' \left( 1 - \left( \frac{V_0}{V} \right) \right) + \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right) \right] \quad (3.1)$$

Où  $E_0$  = l'énergie de l'état fondamental

$B$  = le module de compression à l'équilibre

$V_0$  = volume à l'équilibre

$B'$  = la dérivée du module de compression par rapport à la pression

Les paramètres d'équilibre ont été calculés pour deux arrangements de spin différents : ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique de type A (AFA) (comme illustré sur la figure 3.4).

Les courbes de la variation de l'énergie totale en fonction du volume des deux configurations FM et AFA sont représentées sur les figures 3.5 et 3.6 pour les deux composés  $\text{PrMnO}_3$  et  $\text{PrFeO}_3$ , respectivement.

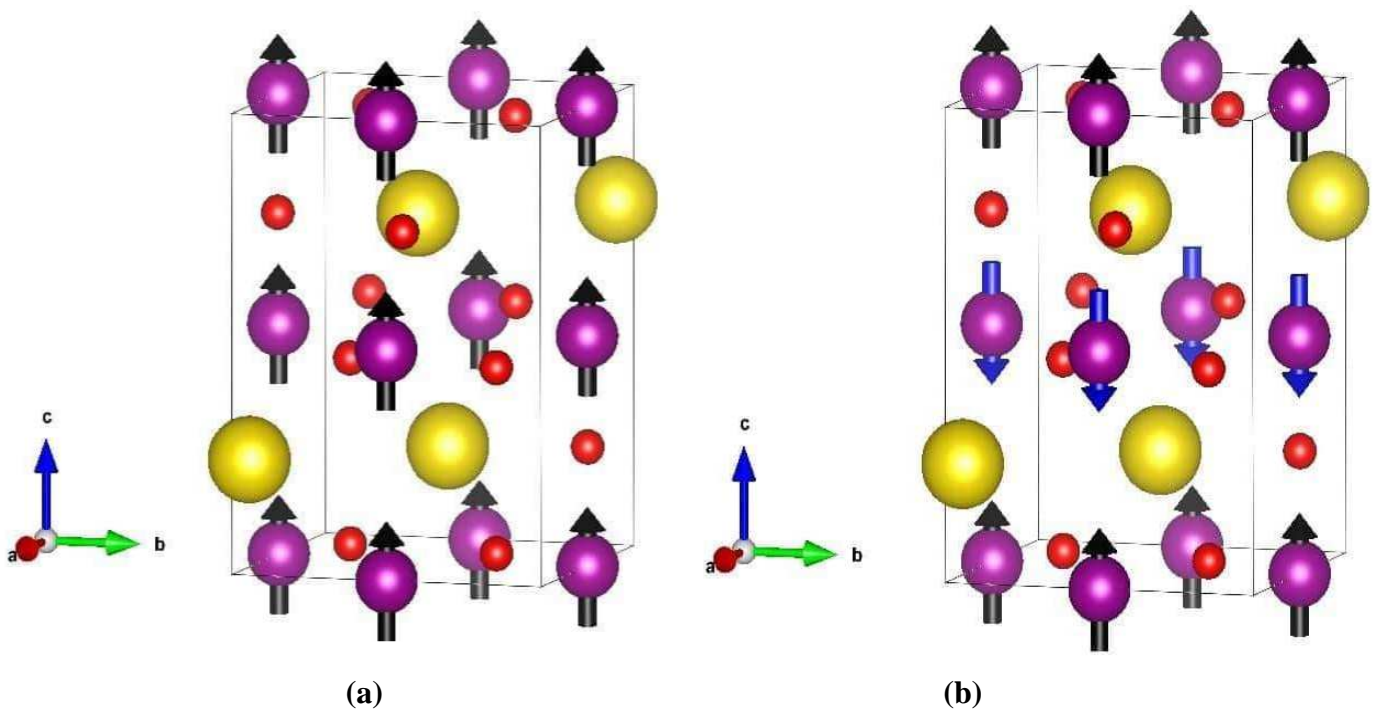
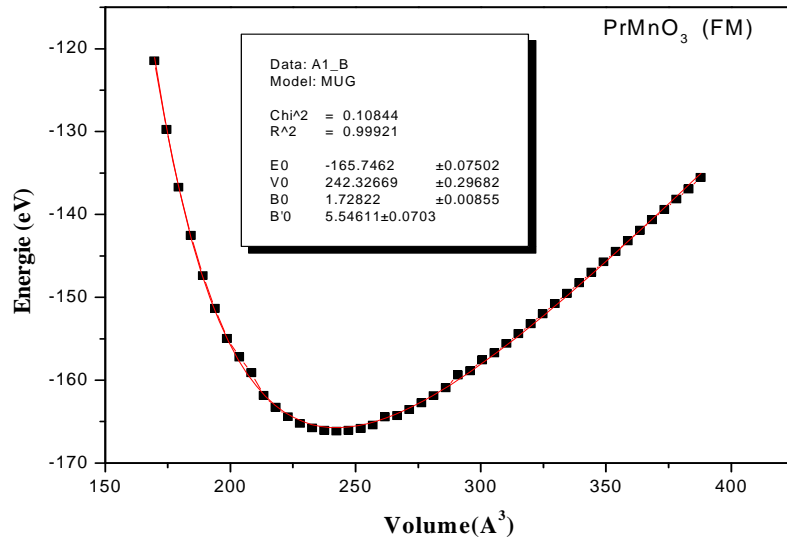


Figure 3.4. Les différentes configurations magnétiques considérées (a) FM et (b) AFA

(a)



(b)

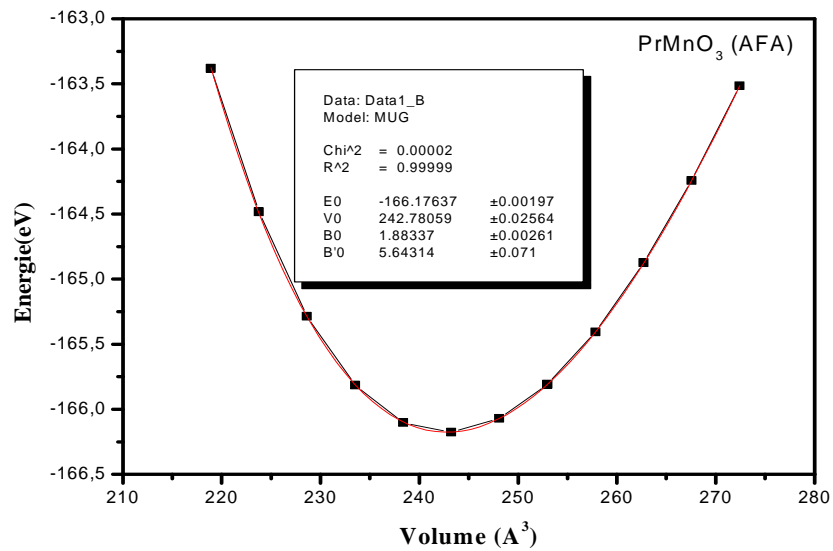
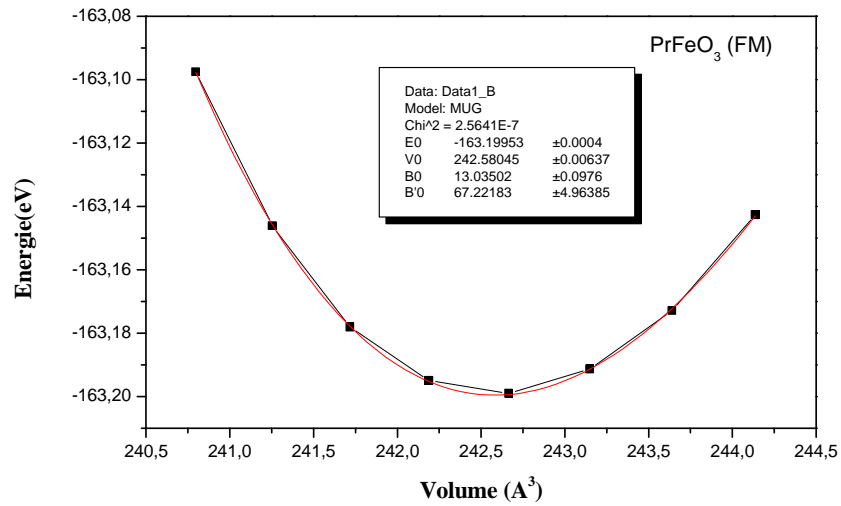


Figure 3.5. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du PrMnO<sub>3</sub> pour les configurations (a) FM et (b) AFA

(a)



(b)

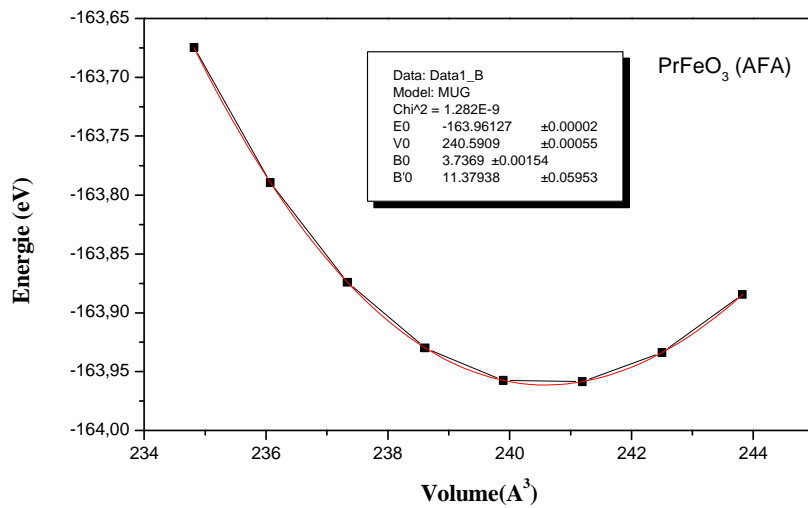


Figure 3.6. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du PrFeO<sub>3</sub> pour les configurations (a) FM et (b) AFA

Les paramètres structuraux des deux composés  $\text{PrMnO}_3$  et  $\text{PrFeO}_3$  : les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$ , les volumes d'équilibre correspondant  $V$ , les énergies totales pour les états de configurations de spin considérés  $E$ , les distances interatomiques M-O et les angles de liaison M-O-M obtenus sont regroupées dans le tableau 3.2, en comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles [5, 6]. Les paramètres de maille, les distances interatomiques et les angles de liaison obtenus pour les configurations FM et AFA sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, nous remarquons une légère différence qui est probablement due aux conditions de la température (les données expérimentales sont mesurées à température ambiante tandis que nos calculs sont simulés à 0K). L'énergie totale de la configuration AFA est plus basse que celle de la configuration FM pour les deux composés, ce qui montre que l'état AFA est énergétiquement plus favorable. Nos résultats confirment les résultats expérimentaux.

	PrMnO <sub>3</sub>			PrFeO <sub>3</sub>		
	FM	AFA	Exp [5]	FM	AFA	Exp [6]
$a$ (Å)	5.429	5.534	5.449	5.480	5.379	5.482
$b$ (Å)	5.655	5.675	5.812	5.591	5.473	5.578
$c$ (Å)	7.731	7.736	7.585	7.644	7.639	7.786
$V$ (Å <sup>3</sup> )	242.326	242.780	240.278	242.580	240.591	-
$E$ (eV)	-165.746	-166.176	-	-163.199	-163.961	-
$(m)$ M-O1 (Å)	1.992	2.002	1.9530	2.028	2.016	2.015
$(l)$ M-O2 (Å)	2.032	2.048	2.2100	2.013	2.015	2.010
$(s)$ M-O2 (Å)	1.983	1.986	1.9087	1.979	1.985	2.001
M-O1-M (deg)	151.20	151.41	152.36	154.18	153.88	153.3
M-O2-M (deg)	149.75	149.01	150.51	153.66	153.57	152.8

$m$ ,  $l$  et  $s$  représentent les distances M-O moyenne, grande et courte, respectivement

**Tableau 3.2. Les paramètres structuraux des deux composés  $\text{PrMnO}_3$  et  $\text{PrFeO}_3$ , en comparaison avec les valeurs expérimentales**

### 3.2.5. Propriétés électroniques :

Nous avons calculé les densités d'états totales et partielles de l'état AFA la plus stable des pérovskites  $\text{PrMnO}_3$  et  $\text{PrFeO}_3$  par l'utilisation des deux approximations GGA et GGA+U. La méthode GGA + U a été utilisée avec l'interaction efficace de Coulomb  $U_{\text{eff}} = U - J$ , où le paramètre de correction Hubbard U qu'est forte devant la largeur de bande. Pour  $\text{PrMnO}_3$ , les valeurs de  $U = 7$  eV et  $J = 0.95$  eV ont été fixés pour les états 4f de Pr et les valeurs de  $U = 4$  eV et  $J = 0.87$  eV ont été fixés pour les états 3d de Mn. Pour  $\text{PrFeO}_3$ , les valeurs de  $U = 7$  eV et  $J = 0.95$  eV ont été fixés pour les états 4f de Pr et les valeurs de  $U = 7$  eV et  $J = 0$  ont été fixés pour les états 3d de Fe. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

Pour les deux approximations, les densités d'états totales et partielles du  $\text{PrMnO}_3$  projetées entre -8 et 8 eV sont illustrées sur les figures 3.7, on remarque que :

- Une région profonde, comprise entre -7 et -1.5 eV est dominée principalement par la contribution des états 2p de l'oxygène O et 3d de Mn ; on remarque une forte hybridation entre ces deux états.
- Une région comprise entre -1.2 et 0 eV (niveau de Fermi) est dominée principalement par la contribution des états 2p de O et 3d de Mn.
- Une autre région comprise entre 3.5 et 6 eV est dominée principalement par la contribution des états 4f de Pr.

Pour les deux approximations, le  $\text{PrMnO}_3$  montre un comportement semi-métallique où le spin majoritaire indique un caractère métallique et le spin minoritaire indique un caractère isolant. En comparant les deux approximations, on constate une augmentation de la valeur de gap de spin minoritaire pour GGA+U par rapport au GGA.

Les densités d'états totale et partielles du  $\text{PrFeO}_3$  projetées entre -10 et 10 eV en utilisant l'approximation GGA sont représentées sur la figure 3.8 (a), on remarque que :

- Une région profonde, comprise entre -7 et -1.5 eV est dominée principalement par la contribution des états 2p de O et 3d de Fe ; on remarque une forte hybridation entre ces deux états.
- Une région comprise entre -1.2 et 0 eV est dominée principalement par la contribution des états 2p de O et 3d de Fe.
- Une autre région comprise entre 3 et 6 eV est dominée principalement par la contribution des états 4f de Pr.

L'utilisation de l'approximation GGA+U (Figure 3.8 (b)) montre que les bandes de conduction sont séparées des bandes de valence par une énergie de gap de 2.23 eV.

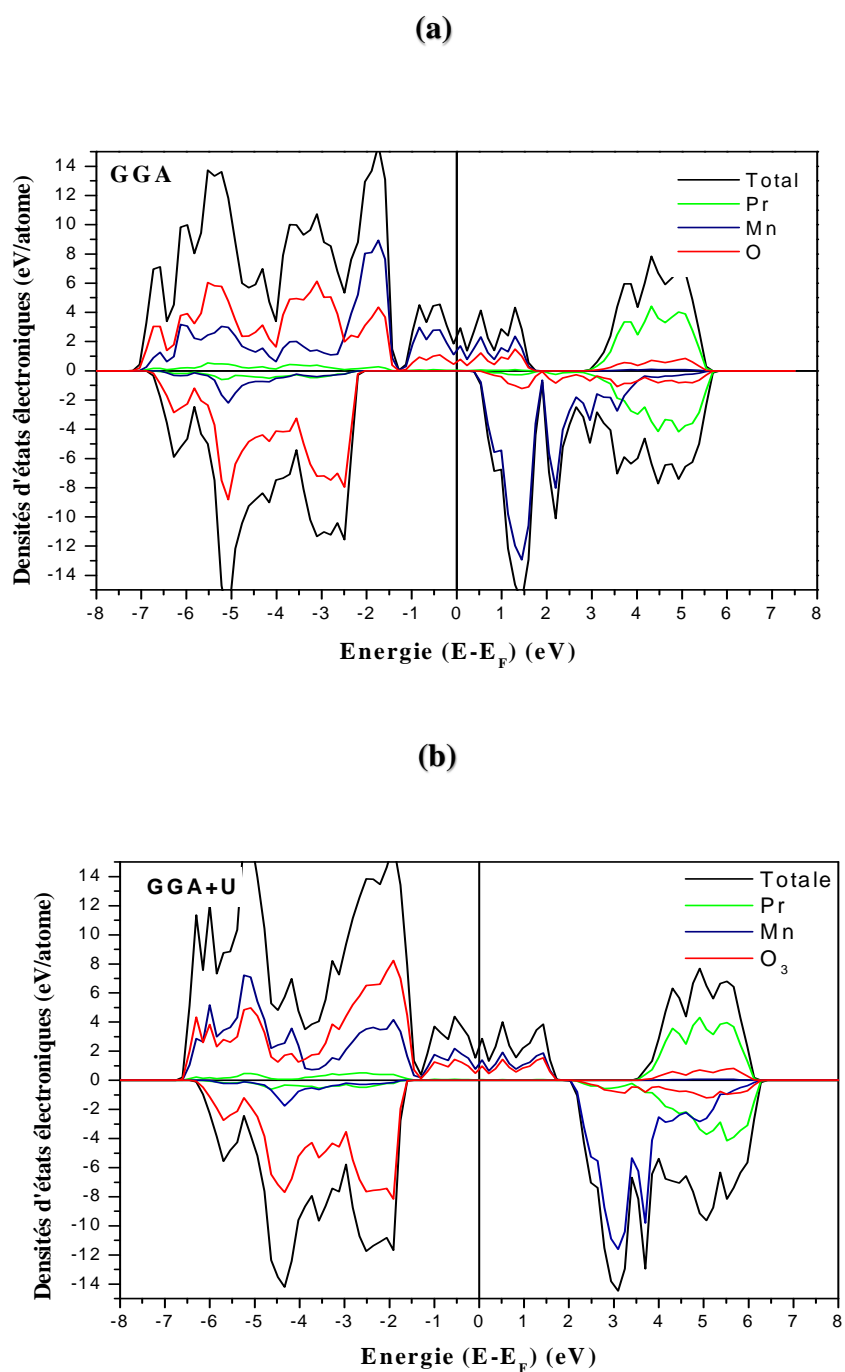


Figure 3.7. Densités d'états totales et partielles du PrMnO<sub>3</sub> en utilisant (a) GGA et (b) GGA+U



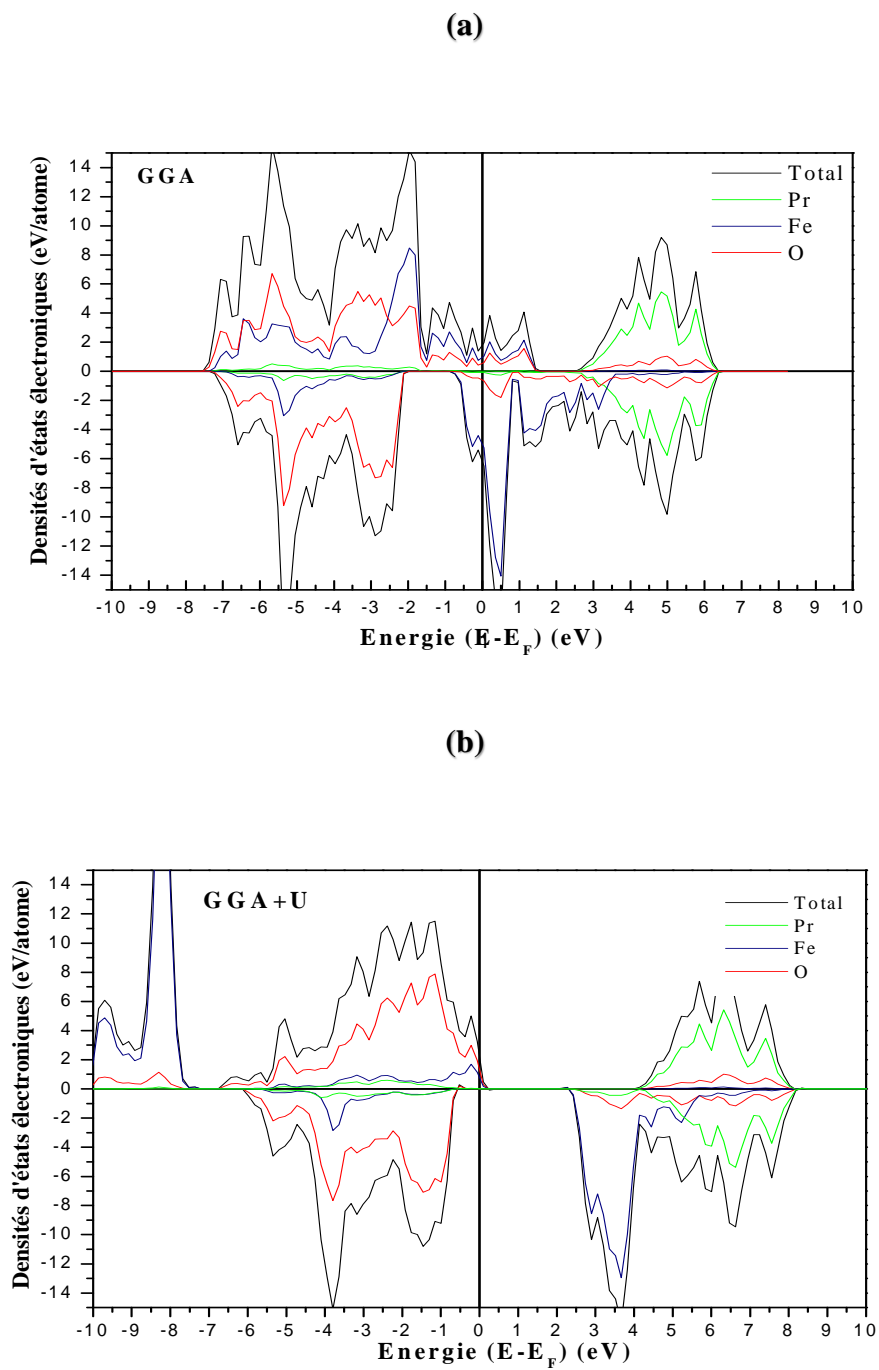


Figure 3.8. Densités d'états totales et partielles du PrFeO<sub>3</sub> en utilisant (a) GGA et (b) GGA+U

### 3.3. Etude du composé $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ :

#### 3.3.1. Détails de calcul :

Afin d'étudier les propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , nous avons effectué des calculs à l'aide du logiciel VASP utilisant les pseudo-potentiels PAW. Une énergie de coupure de 450 eV et un maillage en points k  $5 \times 5 \times 2$ , en utilisant la même approche GGA-PBE+U avec  $U = 7$  eV et  $J = 0.95$  eV pour les états 4f de Pr,  $U = 4$  eV et  $J = 0.87$  eV pour les états 3d de Mn et  $U = 7$  eV et  $J = 0$  pour les états 3d de Fe. La relaxation des positions des atomes dans les structures a permis de minimiser les forces de Hellmann-Feynman [7] en utilisant l'algorithme du gradient conjugué jusqu'à ce que toutes les forces agissant sur les atomes soient inférieures à  $0.01$  eV/Å.

#### 3.3.2. Structure cristalline du $\text{PrMnO}_3$ dopé Fe :

Afin de doper  $\text{PrMnO}_3$  par Fe, on a adopté trois concentrations (0.25, 0.5 et 0.75), comme le montre la figure 3.9 :

1. Premièrement, nous avons remplacé un atome de manganèse par un atome de fer, avec une formule  $\text{PrMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$  (dopage de 25%)
2. Deuxièmement, nous avons remplacé deux atomes de manganèse par deux atomes de fer, avec une formule  $\text{PrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  (dopage de 50%)
3. Troisièmement, nous avons remplacé trois atomes de manganèse par trois atomes de fer, avec une formule  $\text{PrMn}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_3$  (dopage de 75%)

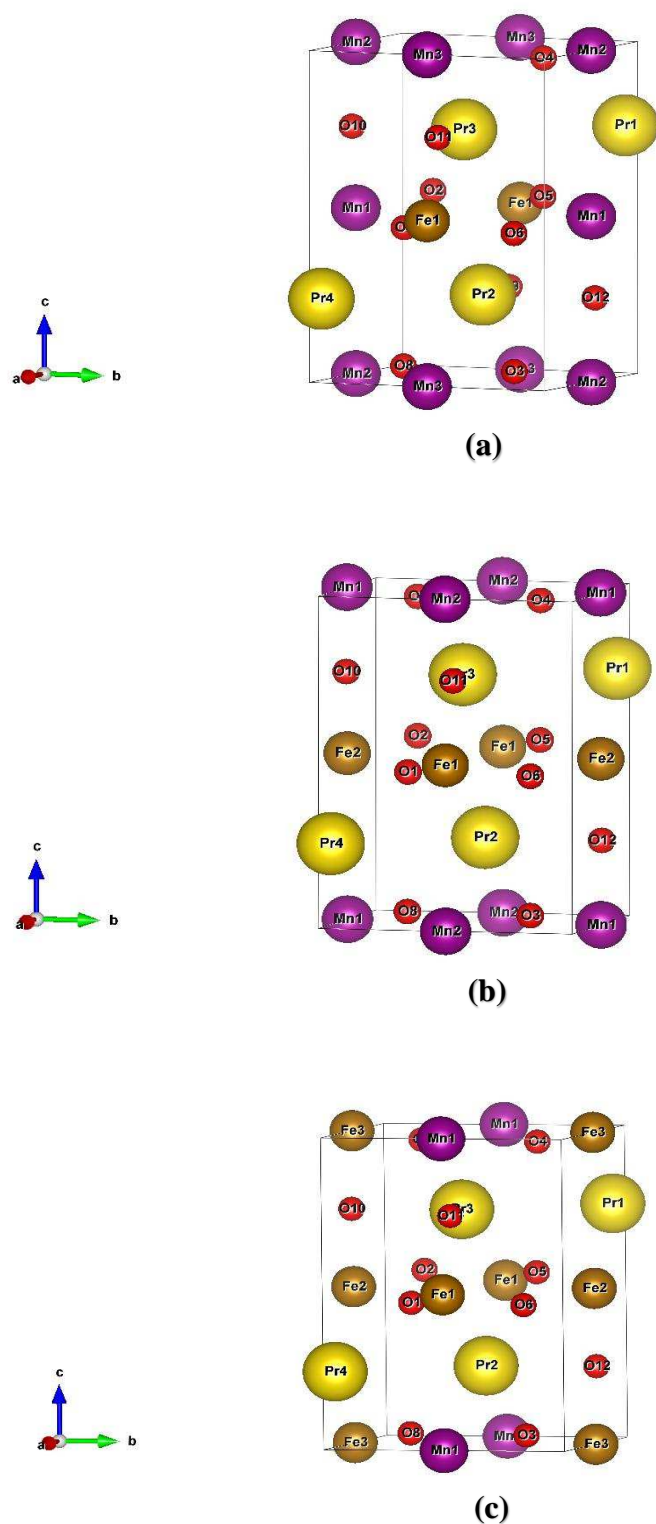


Figure 3.9. Composé  $\text{PrMnO}_3$  dopé par Fe avec (a)  $x = 0.25$ , (b)  $x = 0.5$  et (c)  $x = 0.75$

### 3.3.3. Propriétés structurales et magnétiques du $\text{PrMnO}_3$ dopé Fe

Nous avons calculé les paramètres de maille et les énergies totales pour ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique de type A (AFA), en utilisant l'approche GGA-PBE+U pour les trois concentrations ( $x = 0.25$ ,  $x = 0.5$ ,  $x = 0.75$ ). Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.3.

Pour les trois concentrations, on observe que les composés  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  présentent une structure orthorhombique Pbnm ( $a < b < c$ ). Ce comportement est en bon accord avec tous les composés de pérovskite  $\text{ABO}_3$ . Il n'y a pas une grande différence dans les paramètres de maille de  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ) puisque le rayon atomique de Mn est égal au rayon atomique de Fe ( $r_{\text{Mn}} = r_{\text{Fe}} = 1,4 \text{ \AA}$ ).

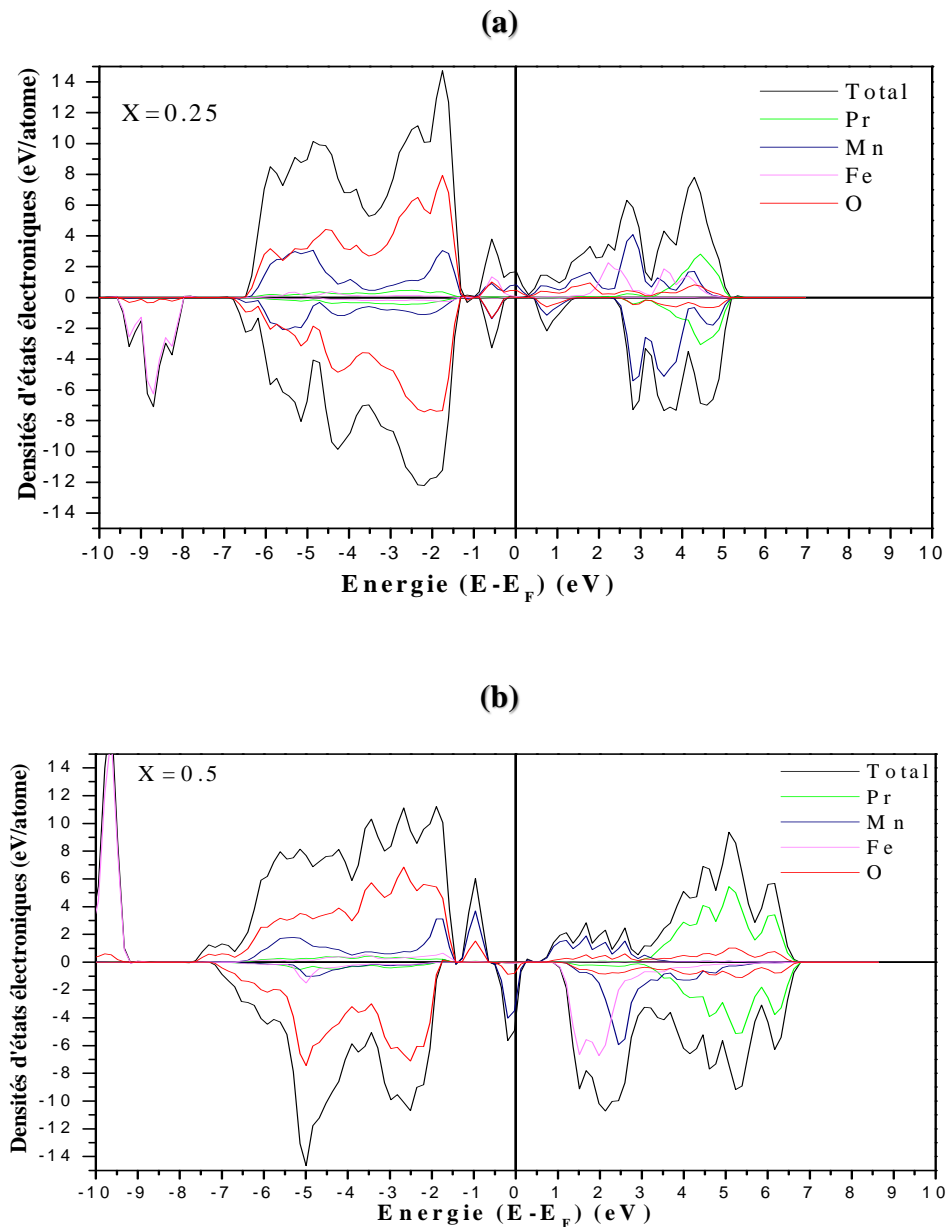
Les énergies totales de la configuration AFA pour  $x = 0.25$  et  $x = 0.75$  s'est révélée inférieure aux énergies totales de la configuration FM. Ce qui confirme que la configuration AFA est la plus favorisée pour  $\text{PrMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$  et  $\text{PrMn}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_3$ . Tandis que pour la concentration 50%, la configuration FM est la plus stable. Ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux [8].

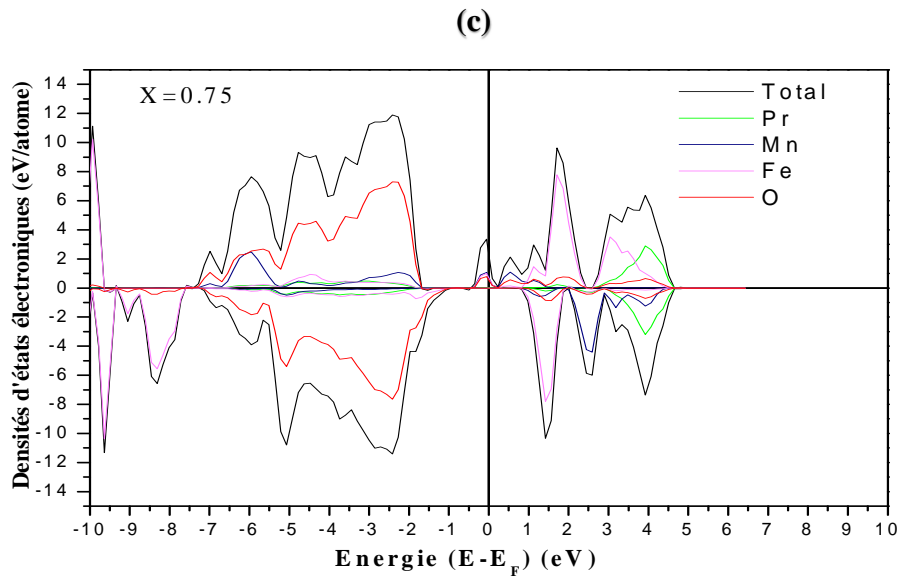
<b>x = 0.25</b>	FM	AFA	Exp [9]
a (Å)	5.468	5.489	
b (Å)	5.547	5.616	
c (Å)	7.791	7.836	
E (eV)	-163.834	-164.249	
<b>x = 0.5</b>			
a (Å)	5.450	5.490	5.465
b (Å)	5.531	5.578	5.613
c (Å)	7.762	7.731	7.765
E (eV)	-161.314	-161.218	
<b>x = 0.75</b>			
a (Å)	5.468	5.492	
b (Å)	5.579	5.633	
c (Å)	7.627	7.794	
E (eV)	159.199	160.443	

**Tableau 3.3.** Les paramètres de maille et les énergies totales des deux configurations FM et AFA pour  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , en comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles

### 3.3.4. Propriétés électroniques du $\text{PrMnO}_3$ dopé Fe :

Pour analyser les propriétés électroniques des composés  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$ . Nous avons tracé les densités d'états électroniques des configurations les plus stables (état AFA pour  $x = 0.25$  et  $x = 0.75$ , état FM pour  $x = 0.5$ ). La figure 3.10 montre les densités d'états totales et partielles des composés  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .





**Figure 3.10. Densités d'états totales et partielles des composés  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  avec (a)  $x = 0.25$ , (b)  $x = 0.5$  et (c)  $x = 0.75$**

Les composés  $\text{PrMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$  et  $\text{PrMn}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_3$  présentent un caractère semi métallique. L'intervalle de spin majoritaire près de l'énergie de Fermi, dans la région entre  $-0.5$  à  $0$  eV est dominés par les états O 2p et Mn 3d (absence des états Fe 3d). Par contre le spin minoritaire présente une énergie de gap de  $0.7$  eV pour la concentration de 25 % et de  $2.1$  eV pour la concentration de 75 %. Pour le composé  $\text{PrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ , on remarque la présence d'un pseudo gap situé au niveau de Fermi de  $0.7$  eV, ceci est dû à l'état FM. Le composé  $\text{PrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  présente un caractère semi-conducteur.

**Références:**

- [1] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, Phys. Rev. B 49, 16223-16233 (1994).
- [2] P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, J. Chem. Phys. 9982–9985. 105 (1996).
- [3] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 13 5188 (1976)
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [5] J.A. Alonso and M.J. Martinez-Lope, Evolution of the Jahn–Teller Distortion of MnO<sub>6</sub> Octahedra in RMnO<sub>3</sub> Perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): A Neutron Diffraction Study, Inorg. Chem. 39, 917 (2000).
- [6] M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, Acta Cryst. B26, 2008 (1970).
- [7] R.P. Feynman, Forces in Molecules, Phys. Rev. 56, 340 (1939).
- [8] C. Ganeshraj, Rabindra Nath Mahato, D. Divyaa, and P. N. Santhosh. Journal of Applied Physics 09E305, 107 (2010).
- [9] Khalid Sultan , M. Ikrama, K. Asokan. journal Vacuum. Vacuum 99, 251e258 (2014).

# **Conclusion générale**



Dans ce travail, nous sommes intéressés à étudier les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des matériaux pérovskites  $\text{PrMnO}_3$  et  $\text{PrFeO}_3$  et leur composé  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  dans la structure orthorhombique. Pour cela, nous avons utilisé la méthode des pseudo-potentiels PAW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats obtenus durant ce travail sont résumés ci-dessous :

Nous avons calculé les propriétés structurales des oxydes pérovskites  $\text{PrMnO}_3$  et  $\text{PrFeO}_3$  (les paramètres de maille, les volumes d'équilibre, les énergies totales, les distances interatomiques et les angles de liaison) des deux configurations ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique de type A (AFA) à l'aide de GGA-PBE, les résultats montrent que les valeurs obtenues sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles. Le calcul des énergies totales montre que l'état AFA est énergétiquement plus favorable. Ce qui confirme les résultats expérimentaux.

Nous avons terminé la première partie par l'étude des propriétés électroniques des deux pérovskites en utilisant les approximations GGA et GGA+U. Les densités d'états totales et partielles du  $\text{PrMnO}_3$  indiquent un caractère métallique pour les spins majoritaires et isolant pour spins minoritaires, ce qui confirme le caractère semi-métallique. GGA+U prédit un gap beaucoup plus grand que GGA.

Les densités d'états électroniques de  $\text{PrFeO}_3$  calculées à l'aide de GGA montrent un caractère métallique car il y'a un chevauchement de bande interdite dans le spin majoritaire et minoritaire. Tandis que l'utilisation de GGA+U indique la présence d'une énergie de gap de 2.23 eV.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0.25, 0.5, 0.75$  afin de prévoir la nature du comportement magnétique de ces composé. D'après les calculs des paramètres de maille, nous observons que tous les composés  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  gardent la structure orthorhombique  $Pbnm$ . Les calculs des énergies totales des deux configurations FM et AFA montrent la présence d'un état AFA pour  $x = 0.25$  et  $0.75$  et un état FM pour  $x = 0.5$ , ce changement de comportement magnétique du composé  $\text{PrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  est en accord avec les résultats expérimentaux.

Afin d'expliquer l'origine de ce comportement magnétique, nous avons tracé les densités d'états totales et partielles des composés  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . Nous avons constaté qu'il y a

un caractère semi-métallique pour  $x = 0.25$  et  $0.75$  ; et un caractère semi-conducteur pour  $x = 0.5$ , ceci est dû à l'état FM.

Comme perspectives, nous proposons d'effectuer une étude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  avec d'autres concentrations comme  $x = 0.125, 0.375, 0.625$ .

## Résumé:

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskite  $ABO_3$ , ces derniers ont présentés une grande diversité de propriétés physiques. Le but de ce travail est d'examiner les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des deux matériaux de type pérovskite  $PrMnO_3$  et  $PrFeO_3$  et leur composé  $PrMn_{1-x}Fe_xO_3$  ( $0 < x < 1$ ). Pour cela, nous avons utilisé la méthode des pseudo-potentiels PAW basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

## Mots clés:

Oxyde pérovskite, Structure électronique, Propriétés magnétiques, Dopage, Calcul ab initio

## Abstract:

For several years, many studies have been carried out on oxides of the perovskite type  $ABO_3$ , the latter presented a great diversity of physical properties. The aim of this work is to examine the structural, magnetic and electronic properties of two perovskite-type materials  $PrMnO_3$  and  $PrFeO_3$  and their compound  $PrMn_{1-x}Fe_xO_3$  ( $0 < x < 1$ ). For this, we used the pseudo-potential PAW method based on the Density Functional Theory (DFT).

## Keywords:

Perovskite oxide, Electronic structure, Magnetic properties, Doping, ab initio calculation

## ملخص:

منذ سنوات عديدة تم إجراء العديد من الدراسات على أكاسيد من نوع بيروفسكايت ( $ABO_3$ ) حيث قدمت هذه الأخيرة مجموعة واسعة من الخصائص الفيزيائية. الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية والمغناطيسية والإلكترونية لنوعان من البيروفسكايت  $PrMnO_3$  و  $PrFeO_3$ ، ومجمعهم  $PrMn_{1-x}Fe_xO_3$  ( $0 < x < 1$ ). لهذا، استخدمنا طريقة PAW بناءً على النظرية الوظيفية للكثافة (DFT).

## الكلمات المفتاحية:

أكسيد البيروفسكايت، الهيكل الإلكتروني، الخواص المغناطيسية، منشطات، حساب ab initio