

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REpubLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR

جامعة سعيدة - د. مولاي الطاهر

Faculté des Sciences et Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département de Science de la matière

قسم علوم المادة

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Intitulé :

Étude théorique des propriétés structurales, élastiques et électroniques du matériau pérovskite LaAlO_3 à la structure cubique

Présenté par :

Smail Norelhouda

Soutenu le 24/06/2025, devant le jury composé de :

Mr. Sahabi Toufik	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Président
Mme. Temmar Fatma	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrant
Mme Benmeddah Nabila	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examineur

Année universitaire 2024/2025

Résumé

Une étude théorique a permis une investigation rigoureuse des propriétés structurales, élastiques et électroniques du matériau pérovskite LaAlO_3 dans sa phase cubique. Les calculs, réalisés selon la méthode FP-LAPW intégrée dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et implémentée via le code WIEN2k, ont montré que l'approximation GGA-PBEsol est plus appropriée pour reproduire les paramètres structuraux en accord avec les données expérimentales. L'analyse de cette pérovskite révèle qu'il s'agit d'un semi-conducteur non magnétique, présentant un gap indirect de 3.52 eV dans la direction M- Γ . Le matériau est mécaniquement stable mais fragile, et se caractérise par une anisotropie notable ainsi qu'une bonne compressibilité.

Abstract

A theoretical study enabled a rigorous investigation of the structural, elastic, and electronic properties of the perovskite material LaAlO_3 in its cubic phase. Calculations performed using the FP-LAPW method within the framework of Density Functional Theory (DFT), implemented through the WIEN2k code, showed that the GGA-PBEsol approximation is the most suitable for reproducing structural parameters in good agreement with experimental data. The analysis of this perovskite reveals that it is a non-magnetic semiconductor with an indirect band gap of 3.52 eV along the M- Γ direction. The material is mechanically stable but brittle, and it exhibits notable anisotropy as well as good compressibility.

المخلص

تهدف هذه الدراسة النظرية إلى إجراء تحليل دقيق للخصائص البنيوية والمرنة والإلكترونية لمادة البيروفسكايت LaAlO_3 في طورها المكعب. أظهرت الحسابات، التي أُجريت باستخدام طريقة الموجات المستوية الخطية المعززة بالكامل FP-LAPW المدمجة في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) والمُطبقة من خلال برنامج WIEN2k، أن تقريب GGA-PBEsol هو الأنسب لمحاكاة المعاملات البنيوية بما يتوافق مع البيانات التجريبية. يكشف تحليل هذا البيروفسكايت أنه شبه موصل غير مغناطيسي، يتميز بفجوة طاقة غير مباشرة تبلغ 3.52 إلكترون فولت في اتجاه M- Γ . كما تبين أن المادة مستقرة ميكانيكياً رغم هشاشتها، وتتمتع بتباين ملحوظ وقابلية انضغاط جيدة.

Remerciements

Avant tout, El hamdou li **Allah**, qui m'a permis de réaliser ce travail, en espérant qu'il en fasse une œuvre utile et bénéfique.

"Il est toujours difficile de trouver les mots justes pour exprimer toute ma gratitude envers toutes les personnes qui m'ont soutenu(e) tout au long de ce parcours"

Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à Madame **TEMMAR Fatma**, encadrante de ce mémoire, pour sa guidance, sa rigueur scientifique et ses conseils avisés, qui ont grandement contribué à l'aboutissement de ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur **SAHABI Toufik**, Président du jury, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury.

Je remercie de tout cœur Madame **Nabila Benmeddah**, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'évaluer ce travail.

Au terme de mes études, il m'est agréable de remercier l'ensemble des enseignants(es) du **Département de Science des Matériaux de la Faculté des Sciences et technologie de l'université de Dr. TAHAR MOULAY de Saida**, qui ont contribué à ma formation scientifique.

Enfin, j'exprime ma profonde gratitude à ma famille, en particulier mes parents, mes sœurs et mes frères, pour leur soutien indéfectible, leurs encouragements et leur amour.

Dédicaces

Je dédie ce travail aux personnes les plus chères à mon cœur :

À Ma mère et à mon père, qui ont tout sacrifié pour mon confort et mon bonheur, et restent ma plus grande source d'inspiration.

À mon soutien indéfectible, ma chère tante –ma seconde mère.

À ma défunte grand-mère, que son âme repose en paix.

À mes frères Mohamed El Habib et Ahmed El Bachir,

À ma sœur Souaad, ainsi qu'à ma tante et ma sœur Fatima

À toute ma famille, proche et éloignée, pour leur affection et encouragements

*À mes précieuses amies, pour leurs gentillesse : Samra, Meriem, Hafida,
Omima, Ikram.*

À mes camarades de classe pour leur soutien

et leur collaboration : Amine, Abdeljalile, Meriem.

À mes professeurs respectés, pour leurs enseignements et leur guidance.

...Merci infiniment.

Smail Norelhouda

Table de matières

Introduction générale	02
------------------------------------	----

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1	Introductions	06
I.2	La structure cristalline de la Pérovskite ABO_3	06
I.2.1	Les structures Pérovskites simples	07
I.2.2	Les structures Pérovskites complexes.....	07
I.2.3	Les structures Pérovskites doubles.....	08
I.2.4	Distorsions de la structure pérovskite idéale	09
I.3	Les type des pérovskites	09
I.3.1	Pérovskite tétragonale	10
I.3.2	Pérovskite Rhomboédrique.....	11
I.3.3	Pérovskite Orthorhombique	12
I.3.4	Pérovskite monoclinique et triclinique	12
I.3.5	Polymorphisme	13
I.4	Conditions de Stabilité de la structure pérovskite	13
I.5	Généralité sur la pérovskite $LaAlO_3$	14
	Références	17

Chapitre II : Le fondement théorique

II.1	Introduction	20
II.1.1	Les bases de la théorie	20
II.1.2	Le problème à N corps.....	22
II.1.3	L'approximation de Born-Oppenheimer	22
II.1.4	Approximation de Hartree.....	23
II.1.5	Approximation de Hartree-Fock.....	24
II.1.6	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	26
II.1.6.1	La densité électronique	26
II.1.6.2	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	27
II.1.6.3	Les équations de Kohn et Sham	29
II.1.6.4	Approximation de la densité locale (LDA)	30
II.1.6.5	Approximation de gradient généralisé (GGA).....	31
II.1.6.6	Résolution des équations de Kohn et Sham	32
II.1.6.7	Le cycle auto-cohérent	32
III.2	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	33
III.2.1	La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	34
III.2.2	Principe de la méthode LAPW	36
III.2.3	La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO).....	37

III.2.4	Le concept de la méthode FP-LAPW	37
III.2.5	Le code Wien2K	38
	Références	40

Chapitre III : Résultats et discussion

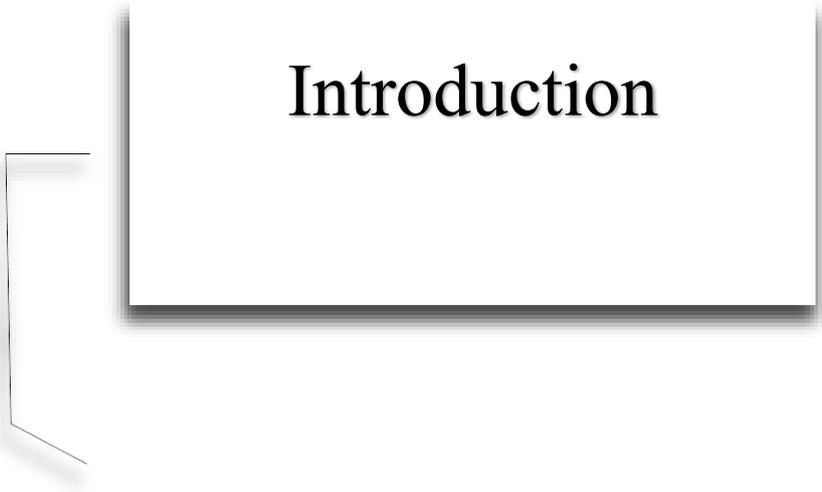
III	Introduction	43
III.1	Méthode de calculs	43
III.2	Propriétés structurales	47
III.3	Les propriétés élastiques	50
III.4	Les propriétés électroniques.....	52
	Références	55
	Conclusion	57

Liste des Tableaux

III.1	La température de curie et l'énergie magnétique calculée par GGA-PBEsol	46
III.2	Paramètre de réseau (a , en Å), le module de compression (B_0 , en GPa) et Sa dérivée par rapport à la pression (B'_0) pour LaAlO ₃ à la structure cubique ($Pm\bar{3}m$)	49
III.3	Les paramètres élastiques : les constantes élastiques (C_{ij} , in GPa), le module de compressibilité (B , in GPa), module de cisaillement (G , in GPa), module de Young (E , en GPa), Coefficient de Poisson (ν), le facteur d'anisotrope A et le rapport B/G de la pérovskite LaAlO ₃	51

Liste des figures

I.1	Représentations de la structure pérovskite...	07
I.2	Maille de la pérovskite double $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$)	08
I.3	Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.....	09
I.4	Déplacement des cations B : a) un axe de tétrade $\pi/2$, b) un axe de triade $2/3$, c) un axe dyade.....	10
I.5	Phases quadratique et cubique dans le BaTiO_3	11
I.6	Exemple de la structure pérovskite rhomboédrique de LaAlO_3	11
I.7	Exemple de la structure pérovskite GdMnO_3 de type Orthorhombique	12
I.8	Changements cristallographiques de l'oxyde BaTiO_3	13
I.9	Structure d'un hexagone rhomboédrique (cellule a conventionnelle et cellule b primitive).....	16
I.10	La structure pérovskite cubique de LaAlO_3	16
II.1	Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.....	23
II.2	Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau. a) Relief carte montrant les valeurs de $\rho(\vec{r})$ projetée dans le plan, qui contient les noyaux. b) Représentation de la molécule à trois dimensions.....	27
II.3	(a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.....	29
II.4	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	33
II.5	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).....	35
II.6	Programme du code Wien2K	39
III.1	Structure de la pérovskite cubique de LaAlO_3 présenté par XCrySDen.....	44
III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du produit $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$ dans la première ZB.....	45
III.3	Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points-k sélectionnés dans la 1 ^{ière} ZB....	45
III.4	L'énergie totale en fonction du volume dans la configuration paramagnétique (NSP), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (AFM).....	45
III.5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de LaAlO_3 calculée par les approximations GGA-PBE-sol, GGA-PBE et LDA.....	48
III.6	Les points de haute symétrie de la structure cubique.....	53
III.7	Structure de bandes de la pérovskite cubique LaAlO_3 calculée avec GGA-PBEsol..	53
III.8	Densités d'état total et partiel (DOS) calculée avec GGA-PBEsol.	54



Introduction

Introduction

Les matériaux à structure pérovskite, de formule générale ABO_3 , suscitent un intérêt croissant en raison de leur diversité de leurs propriétés physiques et chimiques. Cette structure cristalline pouvant aller de la forme cubique idéale à des formes pseudocubiques, orthorhombiques ou rhomboédriques selon la nature des ions A et B, constitue la base de nombreux matériaux fonctionnels tels que les conducteurs ioniques, les diélectriques, les matériaux ferroélectriques et les supraconducteurs. La grande flexibilité chimique et structurale des pérovskites permet leur adaptation à de nombreuses applications notamment dans les domaines de l'électronique, de l'énergie, et des technologies de l'information.

Parmi ces matériaux, le $LaAlO_3$ (aluminat de lanthane) occupe une place particulière. Il cristallise dans une structure pseudocubique avec une constante de maille d'environ 3.792 Å [1], ce qui en fait un excellent substrat pour la croissance épitaxiale de films minces supraconducteurs, tels que les cuprates à haute température critique [1]. De plus, $LaAlO_3$ présente une bonne stabilité chimique, une permittivité diélectrique ($\epsilon \approx 16$) à basse température, ainsi qu'une faible perte diélectrique, ce qui le rend également adapté aux applications à haute fréquence [1].

Sur le plan de la synthèse, $LaAlO_3$ peut être obtenu par diverses méthodes, telles que la réaction à l'état solide, la coprécipitation en solution aqueuse, ou encore des procédés chimiques doux comme la synthèse par combustion, qui permet d'obtenir des poudres homogènes à température modérée [2]. Ce matériau est également étudié pour ses propriétés électrochimiques, sa conductivité dépendante de la température et sa stabilité en milieux alcalins, ce qui le rend prometteur pour des applications dans les capteurs ou les systèmes d'énergie électrochimique [2].

Par ailleurs, $LaAlO_3$ présente une bonne résistance à l'implantation ionique comparativement à d'autres pérovskites telles que $YAlO_3$. Bien que cette implantation puisse partiellement altérer sa cristallinité, son énergie de bande (environ 5.6 eV) ainsi que certaines de ces propriétés optiques restent globalement préservées. Cela souligne son potentiel en tant que diélectrique à haute permittivité pour les dispositifs MOS de nouvelle génération [3].

Ce mémoire présente une étude sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques du composé pérovskite LaAlO_3 dans sa phase cubique, réalisée par des calculs basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), telle qu'implémentée dans le code Wien2k.

Après une introduction générale, le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les matériaux pérovskites de type ABO_3 , mettant en évidence leurs propriétés physiques et leurs principales applications. Le deuxième chapitre présente un rappel théorique sur le fondement de la DFT, ainsi qu'une description de la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW). Le troisième chapitre expose et discute les résultats obtenus. Enfin, une conclusion générale vient synthétiser les principaux apports de ce travail et en dégager les perspectives.

Références :

- [1] R. Simon, A. Lee, C. Platt, K. Daly, J. Luine, C. Eom, P. Rosenthal, X. Wu, T. Venkatesan, Growth of high-temperature superconductor thin films on Lanthanum aluminate substrates, *Science and technology of thin film superconductors*, (1989) 337-346.
- [2] L.J. Berchmans, S. Angappan, A. Visuvasam, K.R. Kumar, Preparation and characterization of LaAlO_3 , *Materials Chemistry and Physics*, 109 (2008) 113-118.
- [3] M. Harima, Y. Horii, T. Morimoto, Y. Ohki, Structural change induced in LaAlO_3 by ion implantation, in: *Proceedings of 2014 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, IEEE, 2014, pp. 180-183.



Chapitre I
Étude bibliographique

I Étude bibliographique

I.1 Introduction

La pérovskite a été identifiée pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, qui lui a donné le nom de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe. À l'origine, elle était considérée comme un minéral rare, un titanate de calcium (CaTiO_3) présentant une structure cubique simple. Toutefois, le terme « pérovskite » désigne aujourd'hui une famille de composés caractérisés par une organisation atomique spécifique de type ABO_3 , où A représente le cation de plus grande taille, B le cation plus petit et O l'anion. Cet anion peut être un oxyde, un fluorure et, dans certains cas, un chlorure, un bromure, un iodure, un sulfure ou encore un hydruure. L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B [1]. La structure pérovskite est prédominante parmi les systèmes ternaires de composition ABO_3 , non seulement en raison de sa large présence, mais aussi grâce à ses nombreuses propriétés intéressantes et utiles. Les matériaux à structure pérovskite suscitent un grand d'intérêt en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques et de leurs comportements optiques.

I.2. La structure cristalline de la pérovskite ABO_3

Les oxydes de type pérovskite, ayant la formule générale ABO_3 [2], suscitent un intérêt croissant depuis de nombreuses années. Cette popularité est principalement due à la flexibilité de substitution des cations A et B dans leur structure, permettant d'adapter leurs propriétés en fonction des besoins spécifiques. La modification de ces cations influence directement les caractéristiques intrinsèques du matériau, ce qui entraîne l'émergence de nouvelles propriétés physiques, dépendant de la nature chimique et électronique des éléments A et B.

I.2.1 Les structures pérovskites simples

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $LaAlO_3$, ...).

Cette structure peut être décrite comme une répétition d'une maille cubique, où les cations A occupent le centre du cube, les cations B se situent aux sommets, et les ions oxygène sont positionnés au milieu des arêtes. On distingue généralement deux types de pérovskites en fonction de la répartition des cations A et B, comme illustré dans la figure I.1.

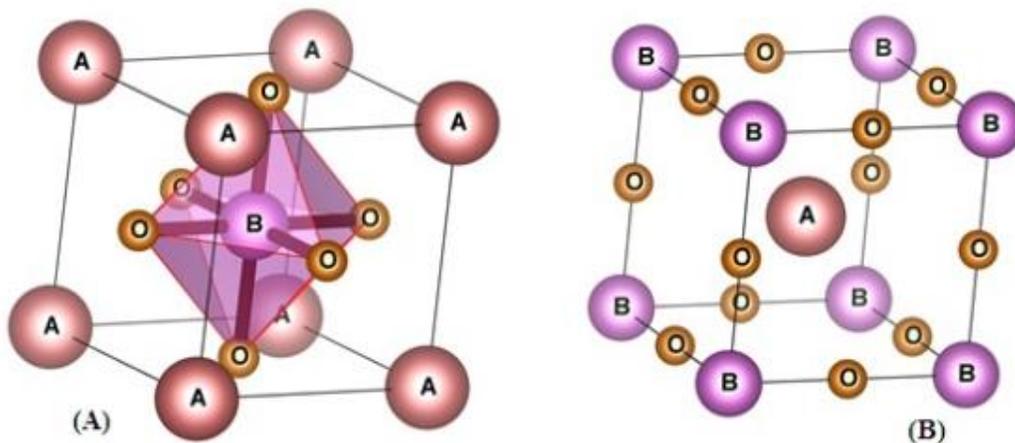


Figure I.1 : Représentations de la structure pérovskite.

I.2.2 Les structures pérovskites complexes

Ce sont les structures dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$...). [3], Cette catégorie englobe les solutions solides résultant de la combinaison de divers composés possédant une structure pérovskite (simple ou complexe) [4]. Dans ce type structural, un ordre dans l'arrangement des cations peut exister, ou non, au sein de la structure.

I.2.3 Les doubles pérovskites

Le volume de la maille est le double de celui de la maille de la pérovskite par exemple : Sr_2FeMoO_6 . La formule générale d'une structure pérovskite est ABO_3 où le cation A, généralement assez gros et peu chargé (mono ou divalent). Le cation B est un cation plus petit, di ou trivalent. Dans le cas

d'une symétrie cubique, les cations A (K, La, Na) sont situés aux sommets du cube (0,0,0), les cations B (U, Nb, Mn, Fe, Cr) au milieu du cube (1/2,1/2,1/2) et l'atome d'oxygène O au centre des faces du cube (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2) et (1/2,1/2,0).

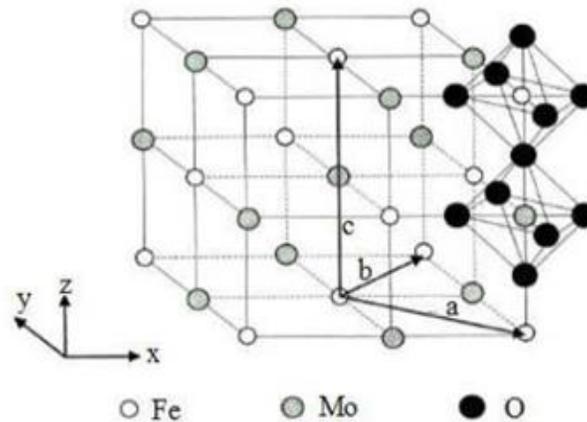


Figure I.2 : Maille de la pérovskite double $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$) [5].

Dans la symétrie $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires apparaissent lorsque la symétrie est réduite, entraînant de légères déformations de la maille cubique, qui peut alors adopter une forme quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique. Ces modifications résultent d'une légère variation des paramètres de la maille. Toutefois, dans certains cas, la maille peut être déformée sans pour autant devenir polaire, comme c'est le cas pour CaSnO_3 .

Ces distorsions sont associées à une déformation des octaèdres d'oxygène, accompagnée d'un déplacement de l'ion B, qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions, illustrées dans la **Figure I.3**, correspondent aux trois axes d'ordre 4 (A_4) dans la phase quadratique, aux six axes d'ordre 2 (A_2) dans la phase orthorhombique et aux quatre axes d'ordre 3 (A_3) dans la phase rhomboédrique.

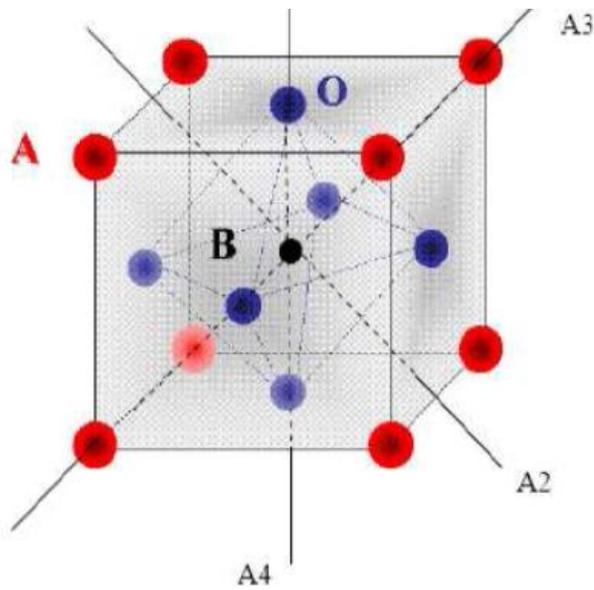


Figure I.3 : Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.

I.3 Distorsions de la structure pérovskite idéale

La structure idéale est rarement observée. Le plus souvent, les formes rencontrées sont déformées, avec une symétrie réduite en raison de la rotation des octaèdres BO_6 . Les phases de type pérovskite idéales, caractérisées par une symétrie $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, sont non polaires. En revanche, les phases polaires appartiennent à des systèmes cristallins de symétrie plus basse. Ces structures présentent de légères déformations, pouvant être quadratiques, orthorhombiques ou même rhomboédriques. Ces variations résultent d'une faible déformation liée au tassement des octaèdres d'oxygène et au déplacement de l'ion, conformément aux éléments de symétrie du nouveau système cristallin [6].

En effet, le déplacement des cations métallique influent fortement la longueur des liaisons cation-anion (B–O) ainsi les propriétés diélectriques des phases pérovskite [7]. Aussi l'inclination des octaèdres BO_6 rigides reliés par les sommets ce type est observé lorsque le rayon de cation A est faible.

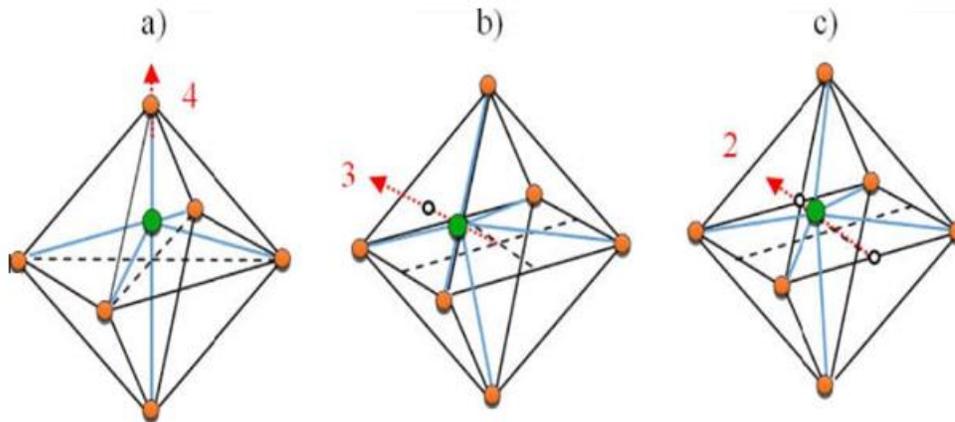


Figure I.4 : Déplacement des cations B : a) un axe de tétrade $\pi/2$, b) un axe de triade $2/3$, c) un axe dyade.

I.3 Les type des pérovskites

Peu d'études menées sur les pérovskites montrent une symétrie idéale cubique, hormis les cas où le matériau est traité à très haute température [8]. Ainsi, il est démontré que la symétrie de ces oxydes est, en majorité, orthorhombique ou rhomboédrique, et, dans des cas plus rares, tétragonale ou monoclinique [9]. La symétrie idéale cubique subit des distorsions (élongation, déformation) à cause de divers paramètres

I.3.1 Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO_3 ferroélectrique à une température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ (tandis que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA [10].

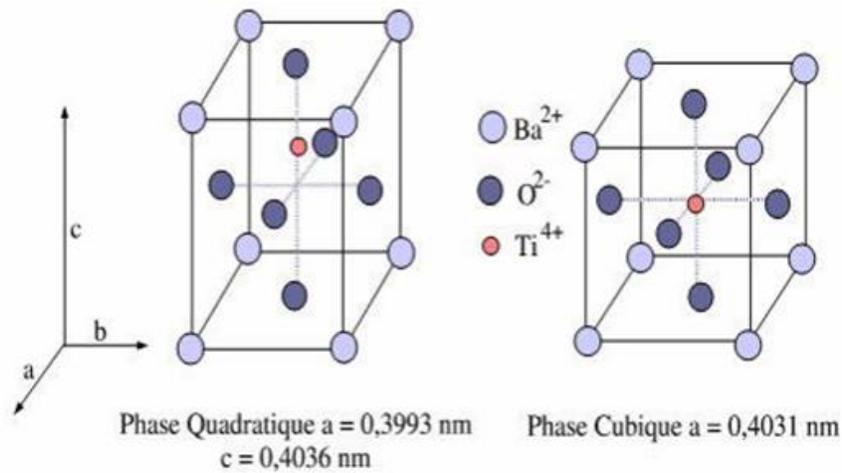


Figure I.5 : Phases quadratique et cubique dans le BaTiO_3 [11].

I.3.2 Pérovskite Rhomboédrique

Une autre distorsion est également possible résulte en une structure rhomboédrique caractérisée par trois paramètres de longueurs égales, $a = b = c$, et trois angles α, β, γ égaux, mais différents de $\pi/2$ (90°). La structure rhomboédrique est représentée sur la figure I.6. Parmi les exemples qui cristallisent dans cette structure ; SmAlO_3 ($R\bar{3}m$) avec $a = 5.316 \text{ \AA}$ et $\alpha = 60.19^\circ$ [12], LaCoO_3 ($R\bar{3}c$) avec $a = 5.3416 \text{ \AA}$ et $\alpha = 60.99^\circ$ [13].

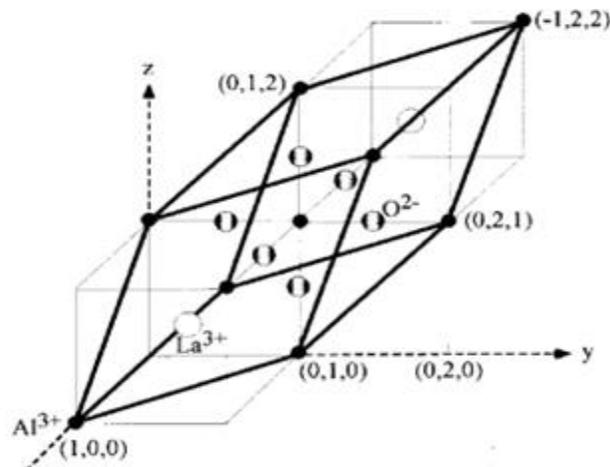


Figure I.6 : Exemple de la structure pérovskite rhomboédrique de LaAlO_3 [14].

I.3.3 Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu.

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 ... etc. [15].

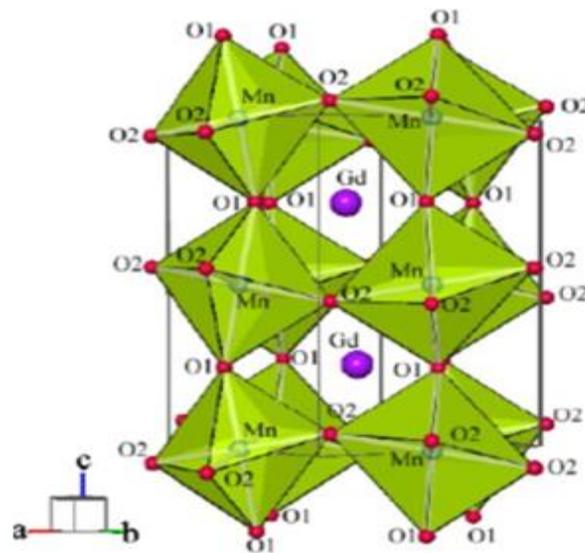


Figure I.7 : Exemple de la structure pérovskite GdMnO_3 de type Orthorhombique [16].

I.3.4 Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo-maille monoclinique avec $a \neq b \neq a'$ et $\beta \approx 90^\circ$ [17].

I.3.5 Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation de température :

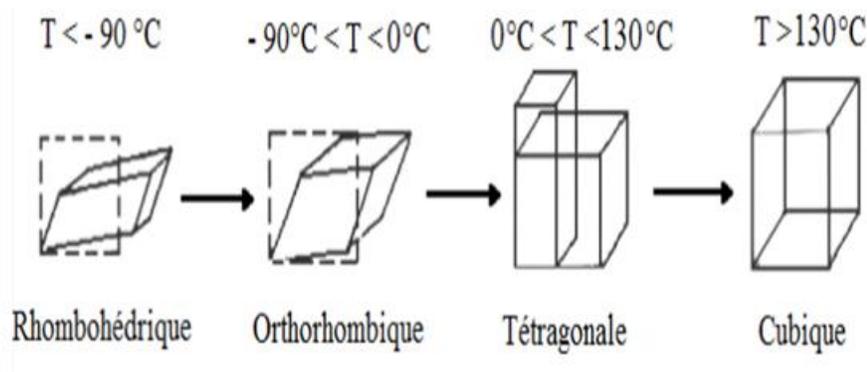


Figure I.8 : Changements cristallographiques de l'oxyde BaTiO_3 [18].

I.4 Conditions de Stabilité de la structure pérovskite

Le choix des atomes occupant les sites des cations A et B dans la structure cristalline des pérovskites est un facteur clé pour assurer la stabilité de ces composés. La relation entre les rayons ioniques des cations A et B ainsi que de l'anion O, influencée par l'ionicité des liaisons et la différence d'électronégativité entre les cations et les anions, joue un rôle déterminant dans les propriétés de ces matériaux.

Dans une structure pérovskite, le facteur de tolérance est utilisé pour évaluer la stabilité de la structure et sa capacité à subir des distorsions octaédriques. Il permet de prédire si la structure restera stable ou si elle se déformera pour compenser les différences de taille entre les cations.

Goldschmidt [19] a introduit un critère géométrique, connu sous le nom de facteur de tolérance ou facteur de Goldschmidt, qui prend en compte les distances interioniques afin de déterminer les différentes structures dérivées de la pérovskite, selon l'équation suivante :

$$t = \frac{(r_A - r_O)}{\sqrt{2}(r_B - r_O)} \quad \text{I.1}$$

R_A , R_B , R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B, O respectivement.

Ce facteur géométrique en question mesure l'écart par rapport à l'idéalité de la structure pérovskite, influençant ainsi sa déformation. La structure pérovskite est considérée comme stable lorsque le facteur de tolérance t se situe dans l'intervalle $0,75 < t < 1,06$. Lorsqu'il est égal à 1, la maille adopte une forme cubique parfaite, sans distorsion [20].

Cependant, lorsque t s'éloigne de cette valeur idéale, la symétrie de la maille diminue, entraînant différentes distorsions structurelles. Plus précisément :

- Pour $0.75 \leq t \leq 0.96$, la structure adopte une forme orthorhombique déformée.
- Lorsque $0.96 \leq t \leq 0.99$, la structure devient rhomboédrique.
- Enfin, dans l'intervalle $0.99 \leq t \leq 1.06$, la structure conserve sa symétrie cubique.

Ainsi, en fonction de la valeur du facteur de tolérance, plusieurs configurations cristallographiques peuvent être distinguées.

I.5 Généralité sur la pérovskite LaAlO_3

Le lanthanate de lanthane (LaAlO_3) est un matériau pérovskite de type III-III qui a récemment suscité un intérêt croissant. La plupart des recherches dans la littérature scientifique se concentrent sur les couches minces de LaAlO_3 , généralement déposées sur des substrats de silicium sous forme amorphe. LaAlO_3 combine les propriétés de Al_2O_3 (stabilité thermodynamique) et de La_2O_3 (haute permittivité diélectrique). Le constant diélectrique de ce matériau est d'environ 23.3 – 24.2 [21], tandis que son gap énergétique est d'environ 5.7 eV [22]. LaAlO_3 est réputé pour sa stabilité vis-à-vis de l'atmosphère.

L'aluminate de lanthane (LaAlO_3), ou LAO, est un composé céramique transparent à structure cristalline de type pérovskite distordue. À température ambiante (25°C), il adopte une configuration rhomboédrique avec des paramètres cristallins de $a = 3.79 \text{ \AA}$ et $b = 13.11 \text{ \AA}$. Lorsque la température dépasse 435 °C, il évolue vers une structure pseudocubique avec un paramètre avoisinant 3.82 Å [23].

Ce matériau présente une permittivité relative élevée, avoisinant 25. Ses monocristaux polis révèlent des macles visibles à l'œil nu.

Le LAO peut être synthétisé par diverses techniques d'épitaxie, notamment l'ablation laser pulsé (PLD) et l'épitaxie par jets moléculaires (MBE). Les couches minces ainsi obtenues sont exploitées dans plusieurs dispositifs et hétérostructures à forte corrélation électronique. L'une de ses principales applications réside dans la formation d'interfaces avec le titanate de strontium (SrTiO_3), donnant naissance à l'hétérostructure $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LAO/STO). Il a été découvert en 2004 que lorsqu'au moins quatre mailles élémentaires de LAO sont déposées sur du STO par épitaxie, une interface bidimensionnelle conductrice se forme, malgré le caractère isolant et non magnétique des matériaux massifs [24]. Cette interface présente des propriétés remarquables, telles que la conductivité électrique [24], la supraconductivité [25], le ferromagnétisme [26], une magnétorésistance négative élevée dans le plan [27], ainsi qu'une photoconductivité persistante.

Les monocristaux de LAO sont disponibles dans le commerce et sont largement utilisés comme substrats pour la croissance épitaxiale de pérovskites, notamment les cuprates supraconducteurs.

LaAlO_3 est considéré comme un candidat prometteur pour les oxydes de grille à haute permittivité diélectrique dans les transistors CMOS. Il est également utilisé comme substrat pour la croissance de couches minces, notamment dans la fabrication de matériaux ferroélectriques. Grâce à ses propriétés exceptionnelles, ce composé est un concurrent sérieux des oxydes à base de HfO_2 . L'un de ses principaux atouts est sa compatibilité cristalline avec le silicium, offrant une stabilité thermodynamique avec le silicium [28]. Le décalage du bord de la bande de conduction avec le silicium est d'environ 2 eV. En outre, LaAlO_3 présente un faible désaccord de maille, inférieur à 0,7 %, avec le silicium lorsque son réseau cristallin est tourné de 45° par rapport à cellule de Si. Étant une pérovskite (ABO_3), LaAlO_3 est également structurellement compatible avec de nombreux composés fonctionnels tels que les manganites, les supraconducteurs et les ferroélectriques.

À température ambiante, LaAlO_3 adopte une structure rhomboédrique, **Figure I.9**, appartenant au groupe d'espace ($R\bar{3}c$). Lorsqu'il est chauffé à des températures comprises entre 540 et 548 °C [29], il passe à une phase cubique relevant du groupe d'espace ($Pm\bar{3}m$), **Figure I.10**.

Cette transition cubique \rightarrow rhomboédrique entraîne des variations très légères dans les angles de liaison, de l'ordre de 0.1 degré. Le point de fusion de LaAlO_3 est d'environ 2453 K.

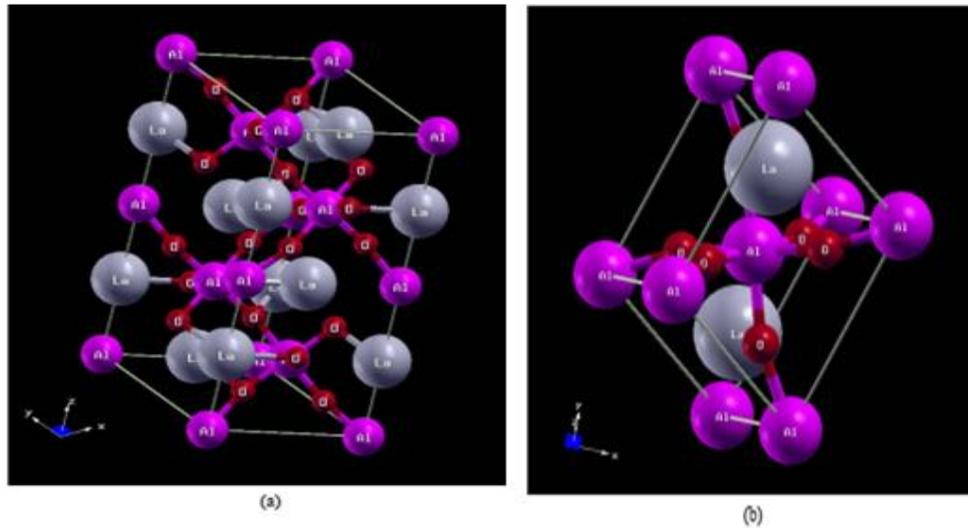


Figure I.9 : Structure d'un hexagone rhomboédrique (cellule a conventionnelle et cellule b primitive).

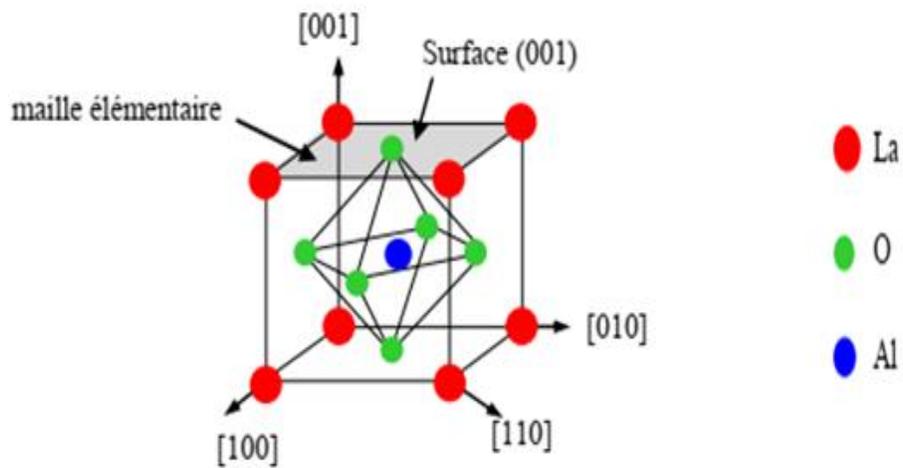


Figure I.10 : La structure pérovskite cubique de LaAlO_3 .

Références :

- [1] H. Chemouri (2011), Étude théorique des réactions diels-alder : régio sélectivité, stéréo sélectivité, effet de solvant et de catalyseur, Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [2] B. Ilschner et Ch. Janot, Matériaux émergents, 19,118 (2001).
- [3] S. Kennour, (2011), Synthèse par Technique Sol-Gel et Caractérisation de compositions diélectriques de formulation $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_{3-x}\text{BaTiO}_3$, Mémoire de Magister, Université Mouloud - Mammeri -de Tizi Ouzou, Tizi Ouzou.
- [4] D.M. Smyth. Defects and Order in Perovskite-Related Oxides. Annu.Rev. Mater. Sci., 15, p. 329, (1985).
- [5] Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnéto-résistives dérivées de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Ciprian Bogdan JURCA le 20 décembre 2004.
- [6] B. Bouremal, (2019), Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0-0,1-0,2-0,3$), Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Biskra.
- [7] F. Bouchareb, (2017), Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de l'hétérostructure $\text{SrMnO}_3/\text{SrVO}_3$, Mémoire de Master, Université Abou Bekr BelkaidTlemcen. Tlemcen.
- [8] Y. Djebli (2008), Calculs des propriétés magnétiques de nouveaux composés à base de Platine, Mémoire Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine.
- [9] K.Haddadi (2013), Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés anti pérovskites de type XNCa_3 , Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, Sétif.
- [10] R. Hasseni (2013), Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde, mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [11] H. Lidjici (2011), Étude ; Elaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine.
- [12] S. Geller, Acta Crystallog, 10, 243, (1957).
- [13]] G. Thornton, B. C. Tofield, and A. W. Hewat, Journal of Solid State Chemistry, 61(3), 301–307, (1986).
- [14] E. Taspinar and A. Cuneys Tas, J. Am, Ceram. Soc, 80 (1), 133–41, (1997).
- [15] M. Lebid (2012), Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 , mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra.

- [16] I. Gelard (2009), Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO_3 – Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques, Thèse de doctorat, Université Paris XI, de 1, 2,3 Orsay, France.
- [17] C.Y. Benaïssa, (2018), Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC3 Etude du premier principe, Thèse, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Mostaganem.
- [18] N. Bensemme, (2013), synthèse, caractérisation et étude structural de nouveaux matériaux ferroélectriques classiques ou relaxeurs, thèse de doctorat, université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene Bab Ezzouar, Alger.
- [19] R. Bounehas (2014), Approche qualitative de la relation structure activité dans des dérivés bioactives -triazine, Mémoire Master, Université Med Khider Biskra, Biskra.
- [20] M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann Phys*, 87 (1927) 457.
- [21] J. Konopka and I. Wolff, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* 40, 2418 (1992).
- [22] S.G. Lim, S. Kriventsov, T.N. Jackson, J.H. Haeni, D.G. Schlom, A.M. Balbashov, R. Uecker, P. Reiche, J.L. Freeouf, and G. Lucovsky, *J. Appl. Phys.* 91, 4500 (2002).
- [23] Ohtomo et H. Y. Hwang, « A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface », *Nature*, vol. 427, n° 6973, 29 janvier 2009, p. 423-426 .
- [24] S. Gariglio, N. Reyren, A. D. Caviglia et J.-M. Triscone, « Superconductivity at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, n° 16, 22 avril 2009, article n° 164213 .
- [25] Julie A. Bert, Beena Kalisky, Christopher Bell, Minu Kim, Yasuyuki Hikita, Harold Y. Hwang et Kathryn A. Moler, « Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface », *Nature Physics*, vol. 7, n° 10, octobre 2011, p. 767-771 .
- [26] M. Ben Shalom, M. Sachs, D. Rakhmilevitch, A. Palevski et Y. Dagan, « Tuning Spin-Orbit Coupling and Superconductivity at the $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ Interface: A Magnetotransport Study », *Physical Review Letters*, vol. 104, n° 12, mars 2010, article n° 126802.
- [27] Antonello Tebano, Emiliana Fabbri, Daniele Pergolesi, Giuseppe Balestrino et Enrico Traversa, « Room-Temperature Giant Persistent Photoconductivity in $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ Heterostructures », *ACS Nano*, vol. 6, n° 2, 28 février 2012, p. 1278-1283
- [28] D.O. Klenov, D.G. Schlom, H. Li, and S. Stemmer, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, L617 (2005)
- [29] C.J. Howard, B.J. Kennedy, and B.C. Chakoumakos, *J. Phys.: Cond. Matter* 12, 349 (2000).

Chapitre II

Le fondement théorique

II Le fondement théorique :

II.1 Introduction :

La physique des solides repose sur la mécanique quantique pour étudier les propriétés structurales, élastiques, thermiques, magnétiques et électroniques des matériaux. Son développement a été marqué par des avancées majeures, comme la quantification du rayonnement du corps noir par Planck et l'effet photoélectrique expliqué par Einstein, menant au modèle atomique de Bohr en 1913 [1, 2] et à la dualité onde-corpuscule.

Dans les années 1920, Schrödinger a formulé son équation d'onde, essentielle pour décrire le comportement électronique des systèmes quantiques. Toutefois, cette équation n'a de solution exacte que pour les systèmes non électroniques. Pour les matériaux complexes, des méthodes approximatives sont nécessaires.

Un défi majeur en physique des solides est la description des matériaux cristallins. Les approches basées sur la fonction d'onde sont précises mais computationnellement coûteuses. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), fondée sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn, simplifie les calculs en utilisant la densité électronique comme variable principale tout en maintenant une bonne précision.

Ce chapitre introduit la DFT, ses fondements théoriques, les principales approximations employées, et la résolution des équations associées en analysant les contributions à l'énergie totale du système.

II.1.1 Les bases de la théorie :

La théorie repose sur l'utilisation de la mécanique quantique pour décrire la structure électronique d'un système composé de « N électrons » et « N noyaux ». La géométrie, les modes de vibration et d'autres grandeurs observables sont analysés à travers l'équation de Schrödinger, qui permet de déterminer la structure électronique du système dans un cadre multiélectronique et indépendant du temps.

En général, on cherche à modéliser un système quantique composé de N_n noyaux et de N_e électrons en interaction coulombienne. L'état fondamental du système est déterminé en résolvant l'équation de Schrödinger correspondante :

$$H \Psi(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = E \Psi(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (1)$$

Avec : H l'opérateur Hamiltonien

Ψ : La fonction d'onde du système

E : Son propre énergie

L'Hamiltonien exact du cristal est un opérateur différentiel non relativiste qui prend en compte les forces électrostatiques d'interaction, qu'elles soient de répulsion ou d'attraction selon la charge des particules (ions, électrons). Il inclut toutes les formes d'énergie et peut être exprimé de la manière suivante :

L'hamiltonien exact du cristal est un opérateur différentiel non relativiste résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion où l'attraction suivant la charge des particules (ions, électrons). Il comprend toutes les formes d'énergie et il pourra être présenté sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_e + \hat{V}_n + \hat{V}_{ne} \quad (2)$$

L'énergie cinétique des électrons \hat{T}_e :

$$\hat{T}_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (3)$$

L'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_n :

$$\hat{T}_n = \sum_n \left(-\frac{\hbar^2}{2M_n} \Delta_n \right) \quad (4)$$

L'énergie de répulsion entre des électrons (deux par deux) \hat{V}_e :

$$\hat{V}_e = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}_{ij} \quad (5)$$

L'énergie d'interaction entre des noyaux (deux par deux) \hat{V}_n :

$$\hat{V}_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{V}_{\alpha\beta} \quad (6)$$

Où Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β , l'énergie d'attraction noyaux – électrons \hat{V}_{ne} :

$$\hat{V}_{ne} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \hat{V}_{i\alpha} \quad (7)$$

Généralement, pour une molécule donnée, il y a plusieurs fonctions propres Ψ acceptables caractérisées par les différentes valeurs propres E associés.

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c-à-d. le minimum global de l'énergie est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. Et malgré les connaissances mathématiques actuelles la résolution de l'équation (1) reste impossible.

II.1.2 Le problème à N corps :

La fonction d'onde de N électrons dépende de $3N$ coordonnées spatiales et de N coordonnées de spins. Où N est le nombre d'électrons. Par exemple, nous prenons l'atome d'oxygène qui possède $Z = 8$ électrons.

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_7, X_8) \quad (8)$$

La fonction d'onde d'un système à 8 électrons contient 32 variables. Son stockage avec 10 valeurs par coordonnée exigerait 1032 octets, soit 1020 To ! À un débit de 1 To/s, l'écriture prendrait 3169 milliards années, bien supérieur à l'âge de l'univers (13.7 milliards années !) [3].

Problématique du problème à N corps : comment obtenir l'état fondamental à partir de l'équation de Schrödinger ? Une solution exacte est impossible dès trois corps en interaction.

Pour surmonter ces difficultés, plusieurs approches ont été développées : l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation de Hartree, l'approximation de Hartree-Fock, et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, basée sur la densité comme quantité à seulement 3 variables.

II.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon la théorie de Born-Oppenheimer, développée par Max Born et Robert Oppenheimer [4], il est possible de simplifier l'équation de Schrödinger en séparant le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette approche, connue sous le nom « d'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer » [4], repose sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [5].

En effet, les électrons, environ 2000 fois plus légers que les noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement dans le solide.

Dans ce contexte, le mouvement des noyaux peut être considéré comme quasi stationnaire par rapport à celui des électrons. Leur énergie cinétique devient négligeable, et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux est supposée constante [6].

Cette hypothèse conduit à la formulation d'un Hamiltonien dans lequel les électrons évoluent dans un champ électrostatique fixe, généré par une configuration statique des noyaux [7].

L'hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{ne} \quad (9)$$

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

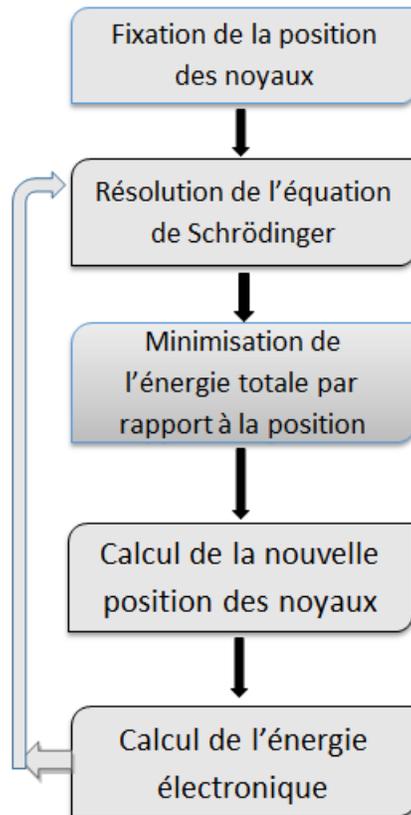


Figure II.1 : Mise en œuvre d'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

II.1.4 Approximation de Hartree :

Dans le domaine de l'électronique, l'interaction entre les électrons constitue l'un des principaux facteurs de complexité du problème à N corps (N-body problème). Cette complexité réside dans le fait que ce type de problème ne peut pas être résolu exactement, même pour un système ne contenant qu'un seul électron. Cette difficulté a été soulignée par Douglas Hartree en 1927 [8], lorsqu'il a proposé une méthode approximative permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies des atomes et des ions. Le principe fondamental de

cette approche repose sur l'hypothèse que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, c'est-à-dire que leurs mouvements sont découplés. Ainsi, la probabilité de présence

d'un électron aux coordonnées r_1 dans l'orbitale 1 est supposée indépendante de la position d'un autre électron aux coordonnées r_2 . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (10)$$

Où h est l'Hamiltonien mono-électronique

La fonction d'onde électronique permettant de résoudre cet Hamiltonien est formée d'un produit monoélectronique. Elle est désignée sous le nom de produit de Hartree [9] (Hartree Product, HP).

$$\Psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\varphi_i(x_i)\varphi_j(x_j) \dots \varphi_k(x_N)| \quad (11)$$

Cette approximation repose sur l'hypothèse des électrons libres, ce qui néglige les interactions entre les électrons et les états de spin. Toutefois, un avantage majeur de cette approche réside dans la proposition d'une solution auto-cohérente au problème du système électronique [10]. Elle engendre quatre conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- Bien que facile à résoudre, cette approche n'offre pas des résultats très précis.
- Chaque électron est affecté par sa propre charge.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus appropriée doit être antisymétrique lors de l'échange de deux électrons. Cette exigence, étant plus cruciale, conduit à l'approximation de "Hartree-Fock" [11], qui prend en compte le spin dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.1.5 Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree ne résout pas encore l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement valide, les électrons doivent se conformer au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique), ce qui signifie que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (12)$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [12].

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères est proposée en 1930 par Fock [11], et est connue sous le nom de méthode de Hartree-Fock [9]. Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater. On définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N formé à partir de N spin-orbitales distinctes, qui sont des fonctions nanoélectroniques des variables d'espace et de spin [13]. Ce formalisme permet d'exprimer les fonctions d'onde polyélectroniques comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater, en d'autres termes, le déterminant comprend les fonctions d'onde monélectroniques comme une combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. Le déterminant de Slater s'écrit comme suit [14] :

$$\Psi^S(X_1, X_2, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(X_1) & \phi_j(X_1) & \phi_k(X_1) \\ \phi_i(X_2) & \phi_j(X_2) & \phi_k(X_2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_i(X_N) & \phi_j(X_N) & \phi_k(X_N) \end{vmatrix} \quad (13)$$

Sous la forme développée, ce déterminant de Slater s'exprime :

$$\Psi^S(X_1, X_2, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{p_q} P_q \{ \phi_i(X_1) \phi_j(X_2) \dots \phi_k(X_N) \} \quad (14)$$

Où P_q est un opérateur de permutation et c'est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

Dans l'équation (II.14), le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ s'assure que la condition de normalisation est réalisée [15], comme pour les spin-orbitales. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé :

$$\langle \Psi^S / \Psi^S \rangle = 1 \quad (15)$$

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c-à-d le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Cette méthode cherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [16] pour trouver la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier les $\{x_i\}$ à condition qu'ils gardent l'orthonormalité pour obtenir l'énergie minimale [17, 18] :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} E[\phi_{SD}] \quad (16)$$

Qui est :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \phi_{SD} \rangle \quad (17)$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe.

Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \phi_{SD} | \hat{V}_{ee} | \phi_{SD} \rangle = E_H[\phi_{SD}] + E_X[\phi_{SD}] \quad (18)$$

Le premier terme est la contribution de Hartree. Le deuxième terme est l'intégrale d'échange [19].

Il est essentiel de préciser que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons, à l'exception de celle imposée par l'antisymétrie de la fonction d'onde, ce qui peut entraîner un impact significatif sur la précision des calculs. Les équations de Hartree-Fock se distinguent de celles de Hartree par la présence d'un terme d'échange, représenté sous forme d'un opérateur intégral [20].

II.1.6 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est devenue, au cours des dernières décennies, un outil théorique majeur pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes, en particulier ceux contenant un grand nombre d'électrons. La DFT constitue une reformulation du problème quantique à N corps, où, contrairement aux méthodes de Hartree et Hartree-Fock, la densité électronique est utilisée comme fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde [21, 22, 23, 24].

II.1.6.1 La densité électronique :

La densité électronique $\rho(r)$ est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}$. Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 dr_2 \dots dr_N. \quad (19)$$

$\rho(\vec{r})$ Est une fonction positive dépendant seulement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace (3 variables) qui tend vers zéro quand r tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad , \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (20)$$

Sur chaque position atomique, le gradient présente une discontinuité :

$$\lim_{r_i, a \rightarrow 0} [\nabla_a 2Z_a] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (21)$$

$\bar{\rho}(\vec{r})$ Représente la moyenne sphérique de $\rho(\vec{r})$

Une des caractéristiques de la densité est que chaque position d'un atome $\rho(\vec{r})$ représente un maximum avec une valeur finie. Cette configuration résulte de la force attractive exercée par les noyaux. Le gradient est discontinu ce qui implique l'apparition des points de rebroussement (cuspidés) [25].

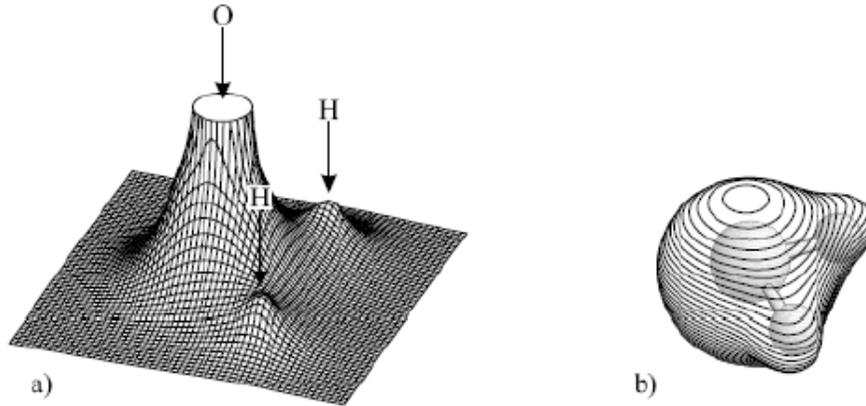


Figure II.2 : Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau [39]. a) Relief carte montrant les valeurs de $\rho(\vec{r})$ projetée dans le plan, qui contient les noyaux. b) Représentation de la molécule à trois dimensions.

II.1.6.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) :

Une fois la densité électronique définie, il est nécessaire de poser les fondements de la DFT. Ils ont été exprimés pour la première fois par Hohenberg et Kohn [26] en 1964 sur lequel repose toute la DFT qui se résume en deux théorèmes.

○ Premier théorème :

Les principes de base peuvent s'exprimer d'après Hohenberg et Kohn en considérant un système de N_e électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur V_{ext} . L'hamiltonien est alors :

$$H_{el} = T + V_{ee} + \sum_{i \neq 1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (22)$$

Où T et V_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons-électrons.

Dans un système électronique régi par l'hamiltonien H_{el} , l'état fondamental (énergie et fonction d'onde) est obtenu par minimisation de la fonctionnelle d'énergie E . La connaissance du potentiel externe et du nombre d'électrons N définit univoquement H_{el} et permet d'accéder à ces propriétés fondamentales.

Un système atomique peut être appréhendé soit par sa densité électronique, soit par son potentiel externe nucléaire. Le théorème de Hohenberg-Kohn établit une bijection fondamentale entre ces deux descriptions, le potentiel externe et la densité électronique sont en correspondance unique, impliquant que l'un détermine l'autre.

$$E_0 = E[\rho_0(\vec{r})] \quad (23)$$

Corollaire direct du théorème de Hohenberg-Kohn : la densité électronique $\rho(r)$ détermine univoquement l'hamiltonien H_{el} . Dès lors, $\rho(r)$ permet de calculer toutes les propriétés du système.

○ **Deuxième théorème :**

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn énonce l'existence d'un principe variationnel pour la fonctionnelle de la densité électronique, analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde, c'est-à-dire $(\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \psi} \Big|_{\rho_0(r)} = 0)$. Mathématiquement, cela peut être représenté par l'équation :

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V_{ext} | \psi \rangle + \int V_{ext} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (24)$$

Où $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Le théorème stipule que la fonctionnelle $E[\rho(r)]$, atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$, comme illustré par l'équation :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (25)$$

En se basant sur le fait que l'énergie totale d'un système dans son état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique, Hohenberg et Kohn ont formulé cette fonctionnelle $E[\rho(r)]$ de la manière suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HX}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (26)$$

Cette formule inclut le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$, qui est définie par l'équation :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V_{ext} | \psi \rangle \quad (27)$$

Bien que la connaissance de la fonctionnelle $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$, permette de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental en utilisant le principe variationnel, la forme exacte de cette fonctionnelle demeure inconnue à ce jour.

Il convient de noter qu'il n'existe pas de formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. Les équations de Kohn et Sham [27] représentent la seule solution à ce problème, développées dans le but de fournir les fondements nécessaires pour exploiter efficacement les théorèmes de Hohenberg et Kohn [26].

II.1.6.3 Les équations de Kohn et Sham :

Les équations de Kohn-Sham sont fondamentales en DFT, mais la forme exacte de V_{xc} est inconnue. En 1967, Kohn et Sham ont proposé de simplifier le problème en un système mono-électronique, similaire à Hartree-Fock. Ils ont souligné l'importance d'une expression précise pour l'énergie cinétique et ont introduit un système fictif non-interactif avec la même densité que le système réel. Cette approche assure une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental des deux systèmes.

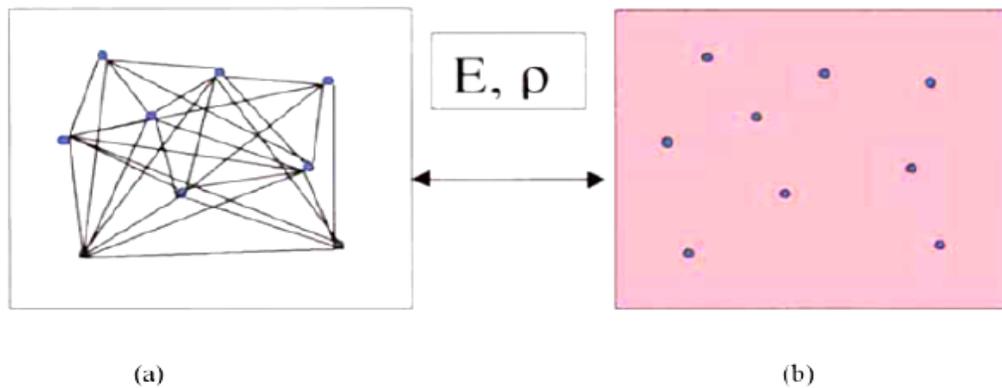


Figure II.3 : (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (28)$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

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

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: Énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectroniques.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Les termes de Hartree et d'énergie cinétique décrivent les électrons libres. L'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ inclut les différences d'énergie cinétique et d'interaction par rapport au système non-interagissant et à l'approximation de Hartree.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, i = 1, \dots, N \quad (29)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (30)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (31)$$

Et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (32)$$

La détermination précise du terme d'échange-corrélation (VXC) demeure un enjeu central en DFT. Néanmoins, l'intégration intrinsèque de la corrélation électronique dans le formalisme de Kohn-Sham (KS) confère à cette méthode un avantage computationnel significatif (comparable à HF) par rapport aux approches post-HF. L'hamiltonien de KS contient VXC[ρ] comme unique inconnue, dont la précision conditionne celle des orbitales et de l'énergie totale. L'amélioration des approximations de VXC est donc essentielle. Les approximations courantes incluent l'Approximation de la Densité Locale (LDA), traitant la densité localement comme celle d'un gaz d'électrons homogène, son extension avec spin (LSDA), et les Approximations du Gradient Généralisé (GGA) qui intègrent également les dérivées de la densité.

II.1.6.4 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA, la plus simple dans l'approche de Kohn-Sham, postule que le potentiel d'échange-corrélation en un point r dépend localement de la densité en ce point, en négligeant ses variations spatiales rapides. Elle assimile localement le système à un gaz d'électrons homogène de densité lentement variable. L'énergie d'échange-corrélation est alors exprimée par une fonction de la densité locale suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (33)$$

$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante est égale à sa valeur en \vec{r} .

Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes ; il est nécessaire de présenter une forme algébrique à ϵ_{xc} qui permettant de compte de manière satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue. L'approximation LDA est basée sur le modèle du gaz d'électrons uniforme où le terme $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ indique l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons uniforme de densité (\vec{r}) . De plus, $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation.

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad (34)$$

Où $\epsilon_x(\rho(r))$: fonctionnelle d'échange et $\epsilon_c(\rho(r))$: fonctionnelle de corrélation Le terme d'échange, communément appelé échange de Dirac [28] (symbolisé par S fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\epsilon_x^s(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (35)$$

La partie corrélation de l'énergie d'échange-corrélation ne peut être exprimée exactement. Son approximation, basée sur l'interpolation des calculs Monte-Carlo quantiques précis de Cuperly et Alder [29] sur le gaz d'électrons uniforme, s'est avérée efficace dès les années 1970 (travaux de Zunger et Freeman [30], ainsi que ceux de Moruzzi et al [31]) et est particulièrement adaptée aux systèmes périodiques fortement liés.

II.1.6.5 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Au niveau moléculaire, les inhomogénéités de densité exigent leur inclusion dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'approximation du gradient généralisé (GGA) [32] constitue une approche pertinente en intégrant la dépendance de cette fonctionnelle au gradient de la densité électronique, permettant ainsi de traiter localement les variations de densité dans le calcul de l'énergie d'échange-corrélation.

Dans cette approximation, l'expression d'Exc s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sera sous la forme suivante [33] :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (36)$$

Où $f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

Comme le terme ϵ_{xc}^{hom} en LDA. La GGA conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition).

II.1.6.6 Résolution des équations de Kohn et Sham :

Dans le cadre de la résolution des équations de Kohn-Sham, il est nécessaire de choisir une base pour les fonctions d'ondes, lesquelles sont exprimées comme une combinaison linéaire d'orbitales dites orbitales de Kohn-Sham (KS), selon la relation :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (37)$$

Où les $\phi_j(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn-Sham se ramène à la détermination des valeurs des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale du système. Concernant les systèmes périodiques, la résolution des équations de KS aux points de symétrie de la première zone de Brillouin permet une simplification significative des calculs.

II.1.6.7 Le cycle auto-cohérent :

La résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent montré dans la figure II.4, Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes :

- Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
- Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
- Résoudre l'équation de Kohn-Sham
- Calculer la nouvelle densité.
- Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
- Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

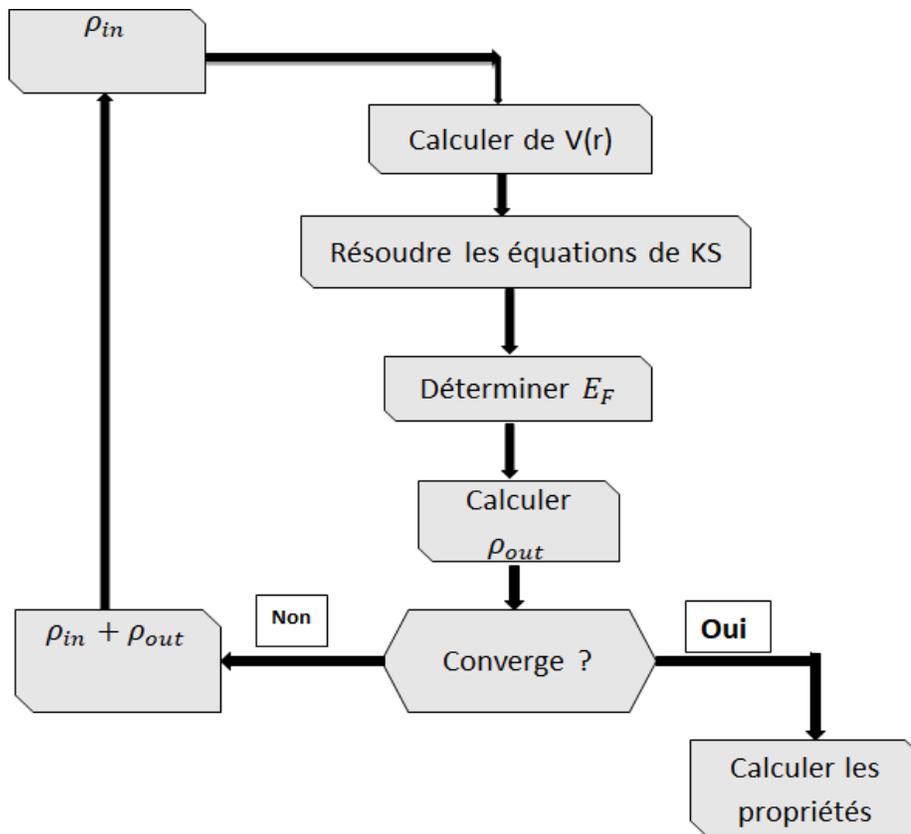


Figure II.4 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Les méthodes ab-initio [34] se sont imposées depuis plus d'une décennie comme un outil prédictif essentiel pour l'étude des matériaux, particulièrement dans des conditions expérimentales ardues. La méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave), reconnue pour sa précision dans le calcul de l'énergie totale des solides et sa capacité à traiter des systèmes de taille conséquente, constitue une approche de référence. Son efficacité éprouvée pour divers types de matériaux justifie son adoption dans cette étude. Fondamentalement, les méthodes ab-initio reposent sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham, leur spécificité résidant dans la représentation du potentiel, de la densité et des orbitales monoélectroniques, définie par le choix de leur base (Par exemple, les trois méthodes suivantes : LMTO, FPLAPW et PW/PP).

II.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode APW [35] de Slater (1937) décrit les électrons dans les solides avec des orbitales atomiques près des noyaux et des ondes planes en région interatomique. L'espace est divisé en sphères "muffin-tin" ($R\alpha$) et une zone interstitielle [36]. Utilisant ces ondes planes augmentées (APW) comme base pour résoudre l'équation de Schrödinger monoélectronique (Kohn-Sham en DFT), l'approche APW emploie l'approximation du potentiel "muffin-tin" (sphérique près des noyaux, constant ailleurs), résultant en une fonction d'onde discontinue. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- **Région 1** : Des sphères Muffin-Tin (notés sphères MT) de rayon $R\alpha$ qui ne chevauchent pas, centrées sur les sites atomiques, à l'intérieur desquelles le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales.
- **Région 2** : Une région interstitielle, représentant l'espace inoccupé par les sphères MuffinTin. Dans cette région le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par une fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R \end{cases} \quad (38)$$

Où Ω , $u_l(r, E_l)$, $Y_{lm}(r)$, et A_{lm} représentent respectivement le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique et les coefficients du développement en harmoniques sphériques.

La fonction $u_l(r, E)$ est la solution radiale de l'équation :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (39)$$

Où : E_l paramètre de l'énergie.

$V(r)$ Représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin ».

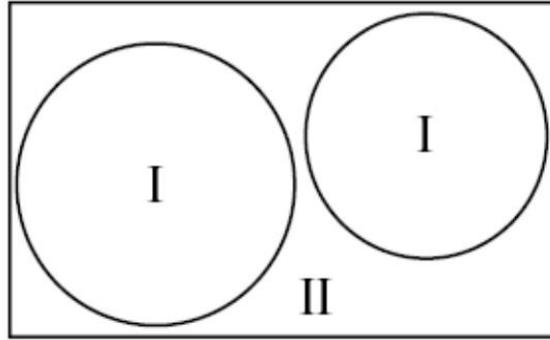


Figure II.5 : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Les fonctions radiales, définies par l'équation précédente, présentent une orthogonalité avec les états propres du cœur qui disparaît à la limite de la sphère, comme illustré par l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (40)$$

Où u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater a judicieusement opté pour des fonctions d'ondes adaptées au potentiel local : ondes planes pour le potentiel constant de la région interstitielle et fonctions radiales pour le potentiel sphérique au sein des sphères atomiques, démontrant que l'application de l'hamiltonien reproduit la valeur propre E . Bien que performante pour les structures cubiques à faces centrées, la précision de cette approximation diminue avec la perte de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de $\varphi(r)$ à la surface des sphères "muffin-tin", les coefficients A_{lm} sont reliés aux coefficients $C_{\vec{g}}$ des ondes planes interstitielles par la relation :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G j_l(|K + \vec{g}|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (41)$$

j_l : Les fonctions de Bessel sphériques.

Donc on peut écrire les solutions sous la forme :

$$\varphi(r) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{l,m} J^l \frac{J_l(|\vec{K} + \vec{g}|r)}{U_l(E,r)} U_l(E,r) Y_{lm}(\theta_{\vec{g}} \theta_{\vec{r}}) \quad (42)$$

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . Ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La fonction $u_l(r)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT,

cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW, notamment celles proposées par Anderson [37], ainsi que celui de Koelling et Abrman [38].

II.2.3 Principe de la méthode LAPW :

Koelling et Abrman [38] ont introduit une méthode où les fonctions de base et leurs dérivées sont continués en étant égalisées à une énergie E fixe, résolvant les problèmes de la méthode APW et donnant naissance à la méthode LAPW, une technique flexible pour la structure de bandes. La performance et la précision de LAPW, notamment dans ses versions FP-LAPW et LAPW+lo, ont été largement prouvées pour les calculs de surfaces et de structures électroniques. La résolution des équations de Kohn et Sham pour obtenir la densité d'état fondamental et les valeurs propres d'un système multiélectroniques requiert l'introduction de bases spécialement adaptées.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés par rapport à l'énergie. Les fonctions $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (43)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (44)$$

A_{lm} : Sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : Sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U} .

On remarque que dans la méthode (LAPW), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté variation elle que les ondes planes augmentées (APW) dans la méthode (APW).

II.2.4 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+L0) :

Jusqu'ici n'a pas été spécifié quel état électronique serait calculé par la méthode LAPW. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés « semi cœur » puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (Local Orbital : LO) sont introduites dans la base LAPW [39]. Une orbitale locale est définie par :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}(r, E_{l,2})]Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (45)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. L'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW.

II.2.5 Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [39] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel et la densité de charge à la surface de la sphère MT et les développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (46)$$

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r)Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (47)$$

II.2.6 Le code Wien2K :

Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [40]. Ses applications sont nombreuses, Le code Wien2K est une implémentation de la méthode FP-LAPW, telles que le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [41], les oxydes non ferromagnétiques et les molécules. Le code Wien2K est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure (III.2).

Le calcul se fait en trois étapes :

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

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

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

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

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

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

2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

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

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

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

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

3. Calcul des propriétés : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

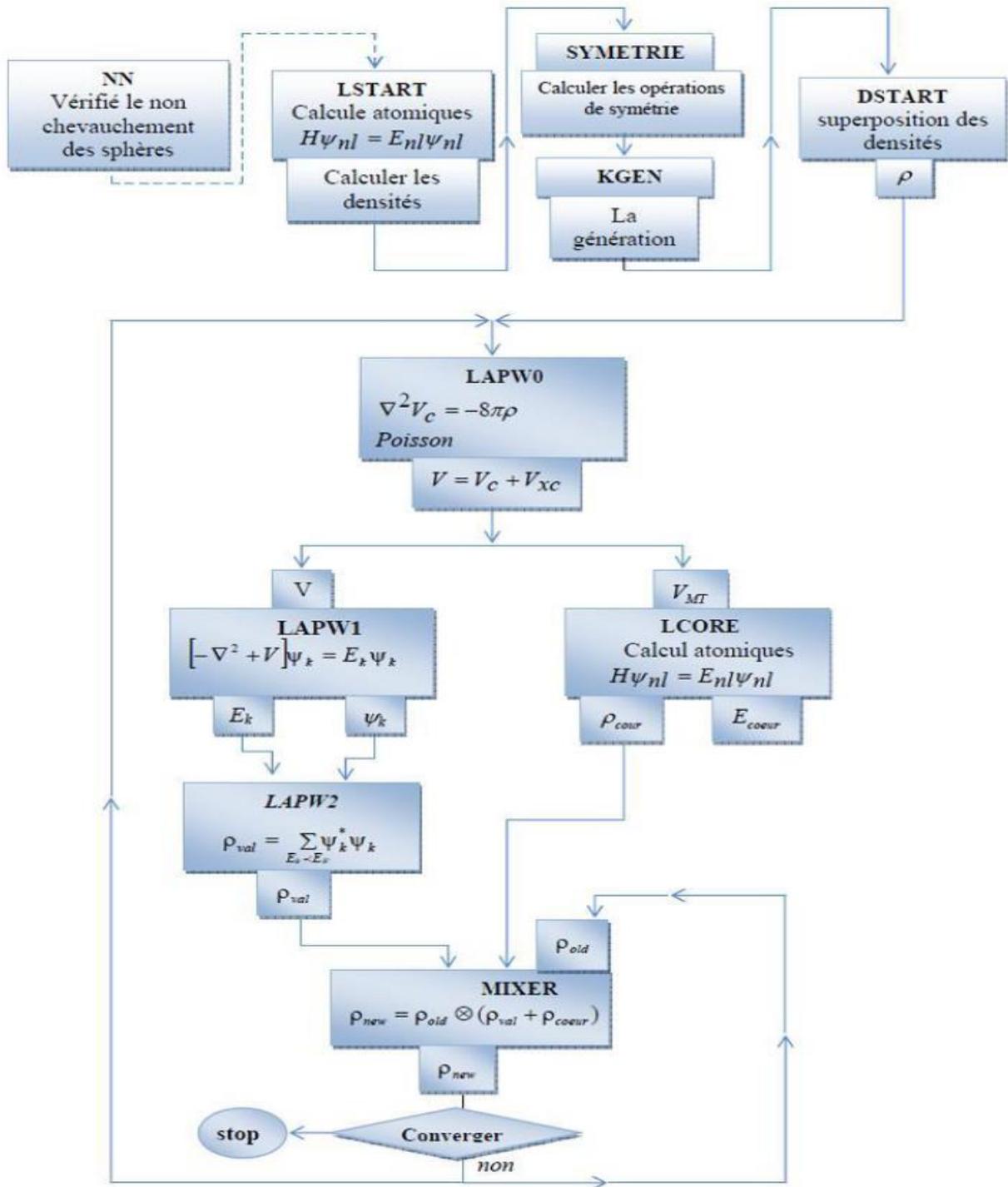
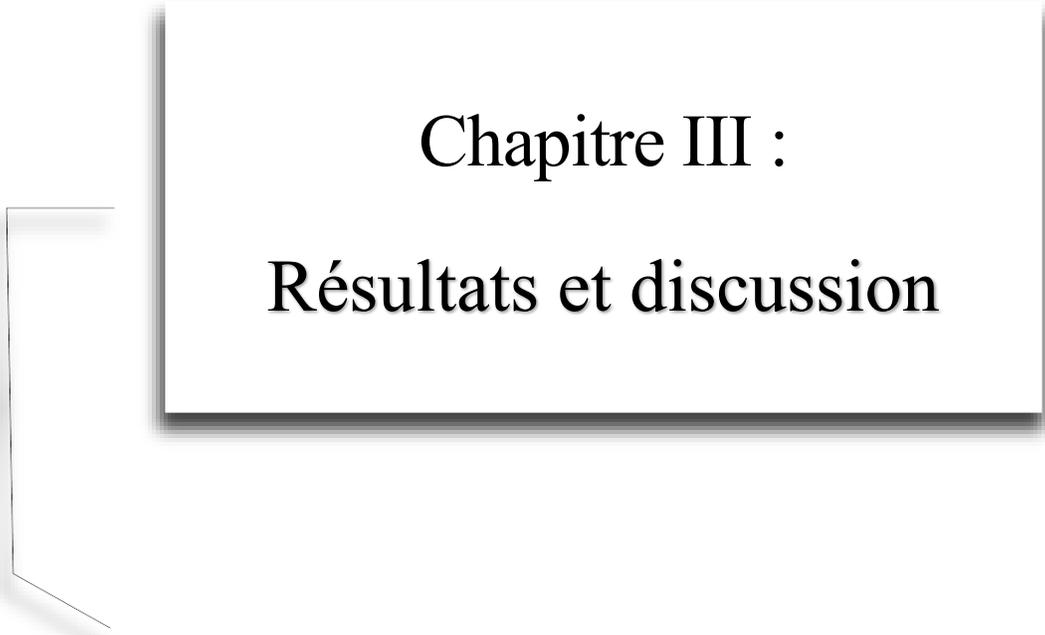


Figure II.6 : Programme du code Wien2K.

References:

- [1] N.Bohr. Phil.Mag. I, 26:1,1913
- [2] N.Bohr. Phil.Mag. I, 26:857, 1913.
- [3] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [3] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [4] M. Born et R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Molekeln », dans *Annealen der Physik*, vol. 389, p. 457-484, 1927
- [5] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266.
- [6] Frank Jensen, Introduction to Computatinal Chemistry 2 nd ed, Wiley (2007).
- [7] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [8] C.J.Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [9] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24: 89 (1928).
- [10] Samir Matar, Approches Monoélectronique, Institut de chimie de matière condense du Bordeaux (14 sep 2004).
- [11] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [12] Walter Kohn, Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals, Nobel Lecture (January 28, 1999).
- [13] Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods, a step-bystep introduction, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium (2002).
- [14] X. Blase, DFT- les fondements, Ecole Semat (2000).
- [15] Richard M. Martin, electronic structure Basic Theory and practical methods, Cambridge University Press (2004).
- [16] Rodolf Pollet, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, Cours M2, Paris sud.
- [17] Christofer J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry 2 nd ed, Wiley (2004).
- [18] ML. Doublet, Les Méthodes Corrélés de la Chimie Quantique Hartree Fock et DFT, Qalern (1999).
- [19] O.K. Andesen, Phys.Rev, B41, 7892 (1990).
- [20] Charles Kittel, Physique de l'Etat Solide 7 e ed, Dunod (1998).
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [22] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [23] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [24] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn, " Inhomogeneous electron gas ", Phys. Rev.B 136 : 864, 1964
- [26] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory 2 nd ed, Wiley (2001).
- [27] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, B1133 (1965).
- [28] P. A. M. Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom", Proc. Camb. Phil. Soc. 26-376, (1930).
Vosko, Wilk et Nussair

- [29] D. M. Ceperely, B. J. Alder, Phys.Rev. Lett 45.566 (1980).
- [30] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B15, 5049 (1977).
- [31] V.L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, « Calculated electronic properties of metals », pergamon, New York (1978).
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple», Phys. Rev. Lett, vol 77, 18, p. 3865-3868 (1996).
- [33] J. A. White and D.M.Bird “Implementation of gradient _corrected exchange correlation potentielin Car-Parinelle total-energy calculations, Phys. Rev. B. 50(7) : 4954-4957.Aug 1994.
- [34] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hartree-Fock, ab-initio treatment of crystallinesystems, springer-Verlag (1986).
- [35] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potentia, Phys. Rev. 51 (1937) 846–851.
- [36] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12 (1975) 3060.
- [37] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 151.
- [38] D.D. Koelling, G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: Application to copper, J. Phys. F Met. Phys. 5 (1975) 2041–2054.
- [39] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [40] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, Vienna, (1993).
- [41] D. Shifert, Phys. Rev. B 10, 3316 (1974).



Chapitre III :
Résultats et discussion

III Introduction

Le composé LaAlO_3 a suscité un vif intérêt en cristallographie en raison de son potentiel prometteur en tant que substrat pour la croissance épitaxiale d'oxydes supraconducteurs à haute température. Sa structure a été déterminée par microscopie optique et diffraction des rayons X, révélant, pour la phase rhomboédrique à température ambiante, un groupe d'espace $R3c$ [1]. À 813 K, LaAlO_3 subit une transition de phase, passant d'une structure rhomboédrique à une structure cubique de type pérovskite idéale ($a = 3.778 \text{ \AA}$), caractérisée par le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ [2]. Dans les deux phases, les sites octaédriques AlO_6 sont occupés par des atomes d'aluminium situés au centre du réseau, tandis que les atomes d'oxygène coordonnent les atomes de lanthane selon une géométrie à 12 liaisons (Figure III.1).

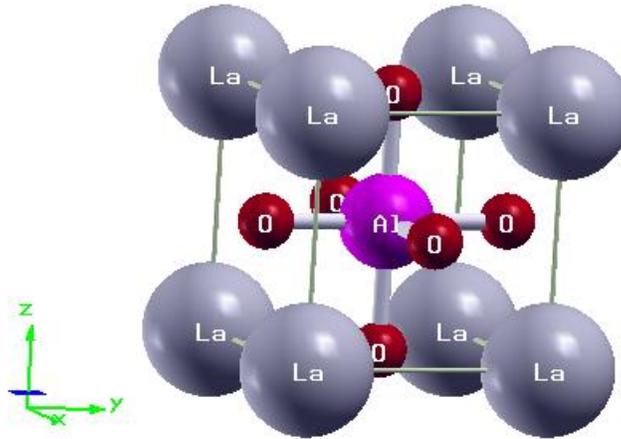


Figure III.1 : Structure de la pérovskite cubique de LaAlO_3 présentée par XCrySDen.

III.1 Méthode de Calculs :

Dans ce chapitre, on va calculer les propriétés structurales, élastiques et électroniques du composé LaAlO_3 par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) telle qu'implémentée dans le code WIEN2k [3]. Pour traiter les effets d'échange-corrélation, on a utilisé les approximations GGA-PBE [4], GGA-PBESol [5] et la densité locale LDA [6].

Dans cette méthode, l'espace de la cellule unitaire est divisé en sphères Muffin-Tin (MT) non chevauchantes, séparées par une région interstitielle. À l'intérieur des sphères MT, les fonctions de

base sont développées en harmoniques sphériques, tandis qu'une expansion en séries de Fourier est utilisée dans la région interstitielle. Les rayons des sphères MT ont été fixés à 2.4 a.u pour La, 1.7 a.u pour O et 1.65 a.u pour Al.

La convergence de la base a été contrôlée par le paramètre de coupure ($R_{mt} \times K_{max}$), selon le teste de convergence montré sur la figure III.2, ce paramètre est fixé sur 8, où R_{mt} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} représente le plus grand vecteur réciproque considéré dans le développement de l'onde plane. L'amplitude du plus grand vecteur dans le développement de Fourier de la densité de charge (G_{max}) est fixé 12. L'énergie de coupure séparant les états de valence et de cœur a été fixée à -6 Ry, avec un critère de convergence énergétique de 10^{-4} Ry.

Pour les calculs structuraux, une maille de 1000 points (correspondant à une grille de $10 \times 10 \times 10$) est utilisée dans la première zone de Brillouin, comme montre le teste de convergence de K-point sur la figure.III.3, tandis qu'un maillage plus dense de 5000 points k est appliqué pour l'étude des propriétés élastiques et électroniques.

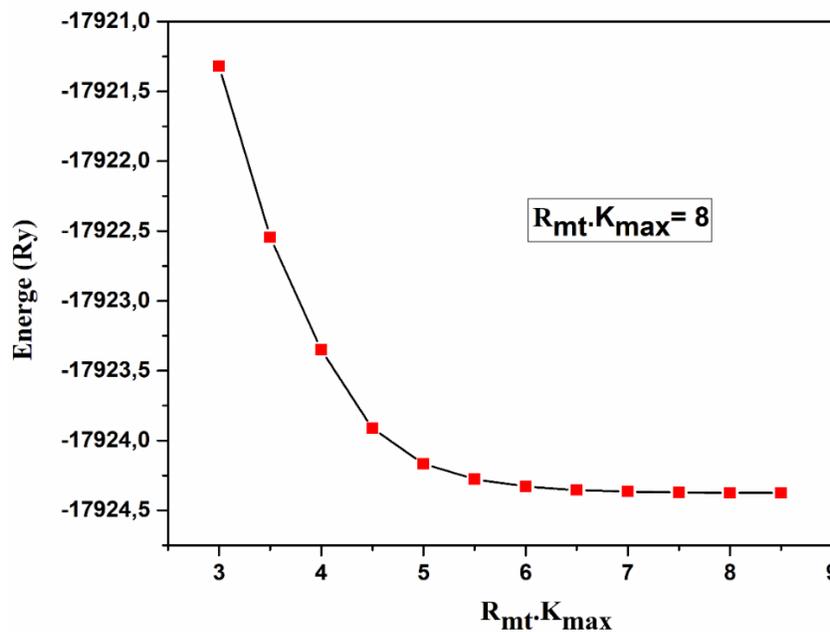


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du produit $R_{mt} \cdot K_{max}$ dans la première ZB.

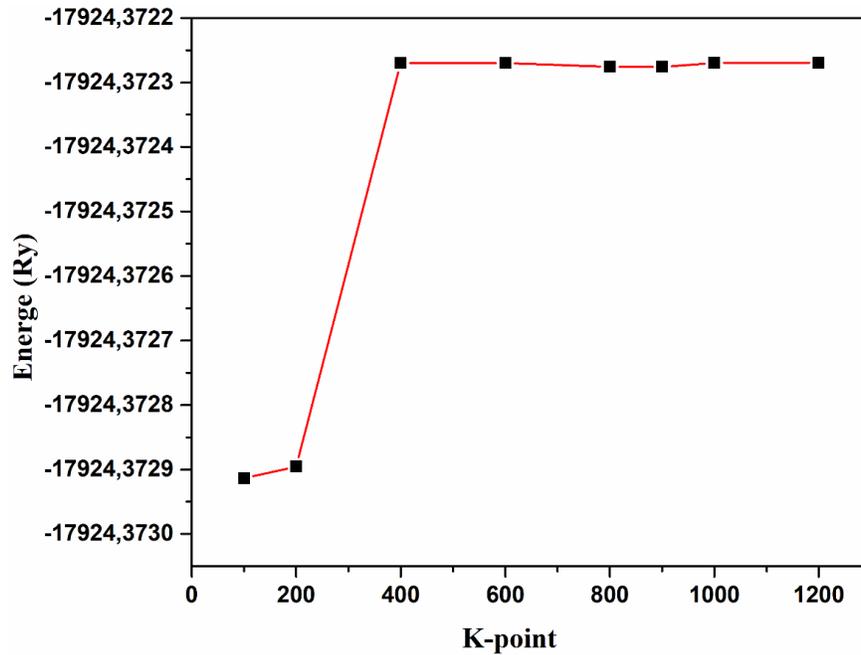


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points-k sélectionnés dans la 1^{ère} ZB.

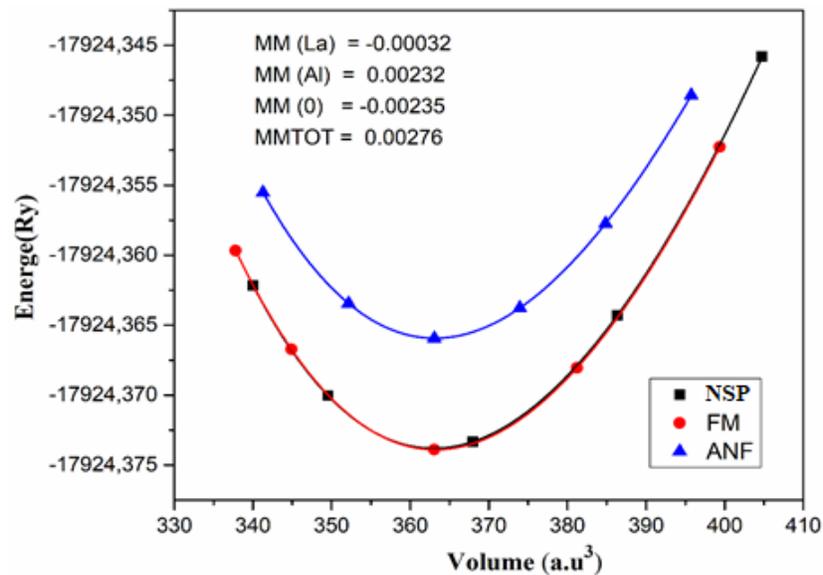


Figure III.4 : L'énergie totale en fonction du volume dans la configuration paramagnétique (NSP), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (AFM).

Afin de déterminer la phase magnétique la plus stable un calcul préliminaire indispensable a été effectué, en calculant l'énergie totale en fonction du volume dans les configurations paramagnétique (AFM), ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM).

La figure III.5 présente une analyse de la stabilité et des propriétés magnétiques du composé LaAlO_3 . Le caractère magnétique, étudié à travers les courbes d'énergie en fonction du volume pour les configurations paramagnétique (NSP), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (ANF) révèle que l'état NSP est favorisé, ce qui est confirmé par les très faibles moments magnétiques atomiques, qui sont extrêmement faibles (de l'ordre de $10^{-4} \mu\text{B}$), ces résultats indiquant que ce matériau a une tendance à l'ordre non magnétique.

L'énergie magnétique (E_{mag}) et la température de curie qui influence l'ordre magnétique établi, mentionnée dans le tableau III.1, sont données par les relations suivantes :

$$E_{mag} (Ry) = E_{AFM} - E_{FM} \quad \text{III .1}$$

$$T_C(K) = 2E_{mag}/3k_B \quad \text{III .2}$$

k_B est le constant de Boltzmann égale à $1.3806503 \times 10^{-23} \text{J/K}$.

Tableau III.1 : La température de curie et l'énergie magnétique calculée par GGA-PBEsol.

Matériau	E(ANF)	E(FM)	$E_{mag} (Ry)$	$T_C(K)$
LaAlO_3	-17924.365917	-17924.373823	0.007906	830

III.2 Propriétés structurales :

La connaissance des propriétés structurales du matériau étudié représente une étape cruciale dans les calculs ab initio, car elle permet de prédire d'autres propriétés physiques telles que les caractéristiques élastiques et électroniques. En considérant la valeur du paramètre de maille expérimentale, il est possible de déterminer le paramètre de maille optimal, le module de compressibilité, ainsi que sa dérivée par rapport à la pression. Ces grandeurs sont obtenues à partir de la courbe énergie-volume, ajustée à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [7], qui exprime la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire selon la forme suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} \frac{B_0 V_0}{14703.6} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad \text{III.3}$$

Le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 sont généralement obtenus à partir d'ajustements aux données expérimentales et sont définis comme :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \quad \text{III.4}$$

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad \text{III.5}$$

La variation de l'énergie totale en fonction de la variation du volume calculé par les trois approximations pour la pérovskite cubique LaAlO_3 est présentée dans les figures **III.5** à **III.7**.

Les résultats obtenus des paramètres de réseau (a), le module de compression B et sa dérivée première par rapport à la pression B' sont récapitulé dans le **tableau III.2** avec d'autres résultats théoriques et données expérimentales.

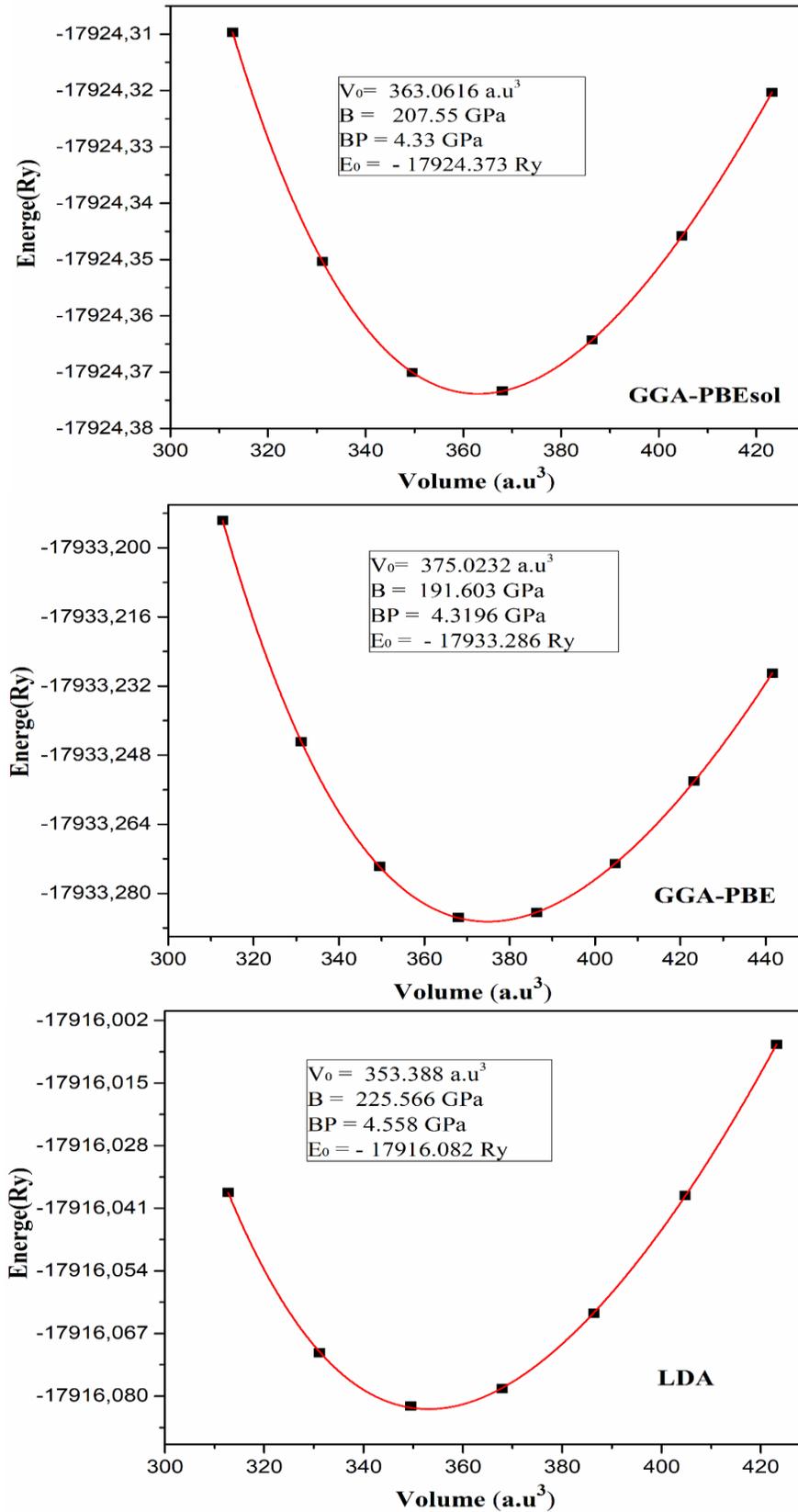


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de LaAlO₃ calculée par les approximations GGA-PBE-sol, GGA-PBE et LDA.

Pour le paramètre de maille, LDA donne la plus petite valeur (3.7413 Å), comme attendu, car cette méthode a tendance à sous-estimer les distances atomiques. GGA-PBE, à l'inverse, surestime cette grandeur (3.8161 Å). La valeur obtenue avec GGA-PBEsol (3.7751 Å) est proche des résultats expérimentaux (3.77–3.792 Å) [8, 11], ce qui montre que cette approximation offre une meilleure précision pour ce matériau.

Concernant le module de compressibilité B_0 , LDA prédit une valeur élevée (225.57 GPa), indiquant une matière plus rigide. GGA-PBE donne une valeur plus basse (191.60 GPa), tandis que GGA-PBEsol fournit un résultat intermédiaire (207.56 GPa). En l'absence de données expérimentales, il est difficile d'évaluer précisément la justesse de ces résultats, bien que les tendances soient cohérentes avec le comportement connu de chaque méthode.

La dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression (B_0') varie peu entre les méthodes : elle est légèrement plus élevée avec LDA (4.56) qu'avec GGA-PBE (4.32) et GGA-PBEsol (4.334). Là aussi, les données expérimentales manquent pour permettre une comparaison directe.

En résumé, l'approximation GGA-PBEsol semble être la plus adaptée pour décrire avec précision les propriétés structurales de LaAlO_3 . Des données expérimentales supplémentaires sur le module de compressibilité et sa dérivée seraient utiles pour confirmer ces résultats théoriques.

Tableau III.2 : Paramètre de réseau (a , en Å), le module de compression (B_0 , en GPa) et sa dérivée par rapport à la pression (B_0') pour LaAlO_3 à la structure cubique ($Pm\bar{3}m$).

Matériau	Approximation	Paramètres			
		a	B_0	B_0'	
LaAlO_3	LDA	3.7413	225.57	4.56	
	GGA-PBE	3.8161	191.60	4.32	
	GGA-PBEsol	3.7751	207.56	4.334	
	Autre calcul :				
	Expérience	[8]	3.792		
	Expérience	[9, 10]	3.77		
	Expérience	[11]	3.79		
GGA-PBE	[13]	3.75	199.4		
LDA	[14]	3.75	187.9		

III.3 Propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques jouent un rôle important en fournissant des informations précieuses sur les contraintes entre les plans atomiques adjacents. Elles reflètent principalement les interactions interatomiques et sont également utiles pour comprendre diverses propriétés de l'état solide à l'équilibre, telles que la stabilité structurale, la nature de la liaison, et la réponse élastique aux contraintes externes. Le caractère d'anisotropie des contraintes et la stabilité structurale sont souvent définis par les constantes élastiques C_{ij} , qui permettent également d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques.

Un matériau à symétrie cubique possède trois constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} . En raison de la symétrie cristalline, ces constantes vérifient les relations suivantes : $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{13}$ et $C_{44} = C_{55} = C_{66}$. Les constantes élastiques calculées sont présentées dans le **tableau III.3**. Pour assurer la stabilité mécanique d'un système cubique, celui-ci doit satisfaire les conditions de Born-Huang suivants [13] :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} > B > C_{12} \quad \text{III.6}$$

La connaissance des constantes élastiques nous a permis de déterminer d'autres grandeurs mécaniques telles que le facteur d'anisotropie A , Le module de compression B , le module de Young (E), le module de cisaillement (G), ainsi que le coefficient de Poisson.

- Le paramètre d'anisotropie A s'exprime par la relation : $A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})}$ III.7

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

- Le module de compression B d'un cristal de forme cubique simple (CS) s'écrit en fonction des constantes élastiques par la relation :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad \text{III.8}$$

- Le coefficient de Poisson (ν) qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

$$\nu = \frac{1}{2} - \frac{E}{6B} \quad \text{III.9}$$

- Le module de Young (E) qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad \text{III.10}$$

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

$$G = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad \text{III.11}$$

Tableau III.3 : Les paramètres élastiques : les constantes élastiques (C_{ij} , in GPa), le module de compressibilité (B , in GPa), module de cisaillement (G , in GPa), module de Young (E , en GPa), Coefficient de Poisson (ν), le facteur d'anisotrope A et le rapport B/G de la pérovskite LaAlO_3 .

Approximation	Paramètres								
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	ν	A	B/G
GGA-PBEsol	364.23	130.13	157.44	208.16	139.81	342.71	0.225	1.34	1.488
Autre calculs :									
Expérience [15]								1.42	
GGA-PBEsol [13]								1.55	

Les constantes élastiques calculées pour LaAlO_3 à l'aide de l'approximation GGA-PBEsol (**Tableau III.3**) révèlent des informations cruciales sur son comportement mécanique. Parmi celles-ci, la fragilité de ce matériau apparaît comme une caractéristique dominante, mise en évidence par plusieurs indicateurs clés.

Premièrement, le rapport de Pugh (G/B), qui compare la résistance au cisaillement (G) à la résistance à la compression (B), affiche une valeur élevée de 1.488. Un rapport supérieur à environ 0.57 est un signe clair de fragilité [12], suggérant que le matériau se fracturera plutôt que de se déformer plastiquement sous contrainte.

Deuxièmement, le coefficient de Poisson ($\nu=0.225$), qui décrit la tendance d'un matériau à se contracter latéralement lorsqu'il est étiré, est relativement bas. Des valeurs inférieures à environ 0.33 sont typiques des matériaux fragiles [16]. De plus, cette valeur proche de 0.25 suggère que les forces entre les atomes dans LaAlO_3 ont une composante centrale significative [17]. En termes de liaison chimique, un coefficient de Poisson autour de 0.25 est souvent indicatif d'une prédominance des liaisons ioniques par rapport aux liaisons covalentes [18].

Enfin, l'anisotropie élastique ($A = 1.34$) indique que la rigidité du matériau varie en fonction de la direction dans laquelle la force est appliquée. Bien que modérée (une valeur de 1 indiquerait une isotropie parfaite), cette anisotropie peut influencer la manière dont les fissures se propagent et la résistance globale du matériau dans différentes orientations.

En résumé, l'ensemble des paramètres élastiques calculés pour LaAlO_3 convergent vers la conclusion d'un matériau intrinsèquement fragile, où sa résistance à la rupture sous contrainte de cisaillement est particulièrement importante pour sa stabilité mécanique. La nature des liaisons, à prédominance ionique, et l'anisotropie élastique contribuent également à son comportement mécanique global.

III.4 Propriétés électroniques :

La structure de bande décrit la distribution des niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons dans un solide, révélant ainsi les bandes d'énergie permises et les bandes interdites (gaps), essentielles pour déterminer si un matériau est conducteur, semi-conducteur ou isolant. La densité d'états (DOS), quant à elle, indique le nombre d'états électroniques disponibles à chaque niveau d'énergie, permettant d'identifier quelles orbitales atomiques contribuent aux bandes de valence et de conduction. Pour offrir une compréhension complète du comportement électronique de notre matériau, on a calculé la structure de bande et la densité d'états totale et partielle.

La figure III.7 montre la structure de bande calculée de LaAlO_3 le long des points de haut symétrie dans la zone de Brillouin ($\Gamma(0,0,0)$, $X(1,0,0)$, $M(1,1,0)$ et $R(1,1,1)$) représenté dans la figure III.6. Un écart clair est observé entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) autour du niveau de Fermi (E_F), où la valeur de bande interdite calculée est $E_g = 3.52$ eV selon la direction $\Gamma \rightarrow M$. Sur la base de cette observation, nous pouvons conclure que ce composé a une nature semi-conductrice avec une large bande interdite, ce qui est en accord avec la valeur de bande interdite comparative mentionnée (3.49 eV) [15] mais sous-estime le gap expérimental de 5.6 eV [19]. La correction du gap par l'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) proposé par Tran et Blaha [20], à augmenter la valeur du gap à 4.9 eV, cette valeur s'approche bien de la valeur de l'expérience.

L'analyse de la densité des états (Fig. III.8) révèle une hybridation significative entre les orbitales majorées **O 2p** et les orbitales **La 5d** et **Al 3p** dans la BV, indiquant une forte interaction de liaison. La BC, au-dessus de 0 eV, présente un faible mélange des orbitales du lanthane (**La 4f** et **La 5d**) et

de l'aluminium (Al 3s, 3p). La BV supérieure est dominée par les états O 2p, tandis que BC est caractérisée par les états La 5d et Al 3s, 3p.

En résumé, l'analyse de la densité d'états pour LaAlO₃ montre qu'il y a un fort lien entre les atomes d'oxygène et d'aluminium dans la BV, et un mélange de liens entre les atomes de lanthane et d'aluminium dans la BC. Cette analyse met aussi en évidence le rôle de chaque atome et de ses électrons dans la façon dont les électrons se comportent dans ce composé.

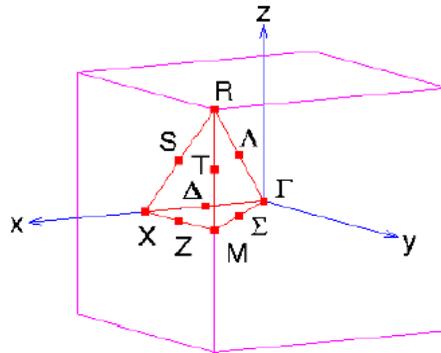


Figure III.6 : Les points de haute symétrie de la structure cubique.

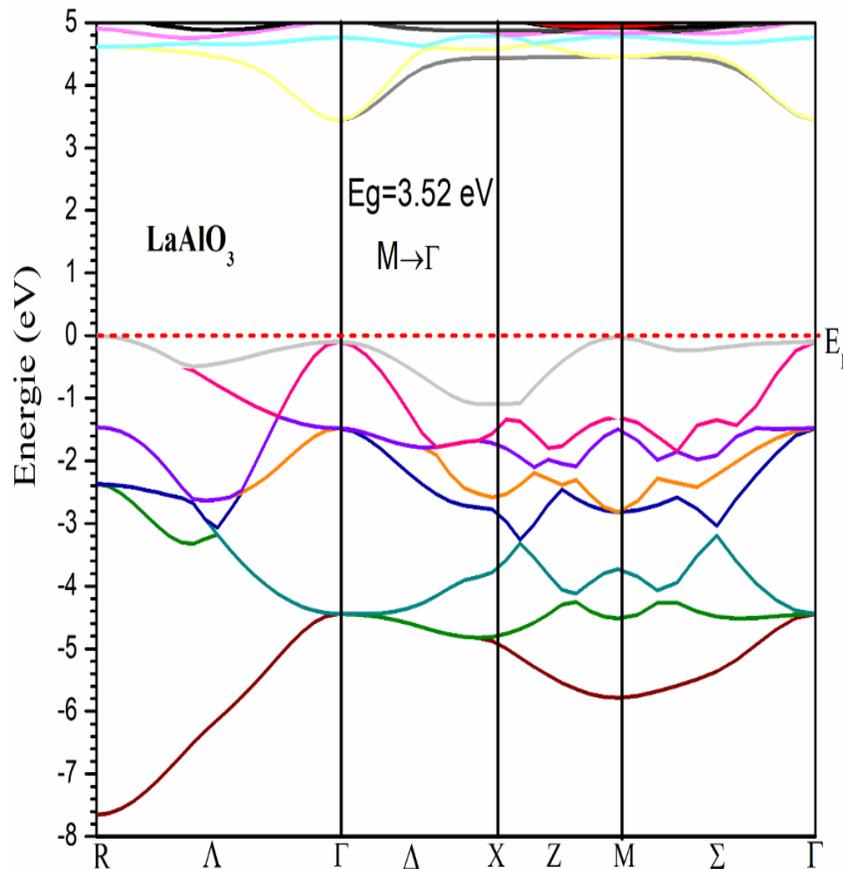


Figure III.7 : Structure de bandes de la pérovskite cubique LaAlO₃ calculée avec GGA-PBEsol.

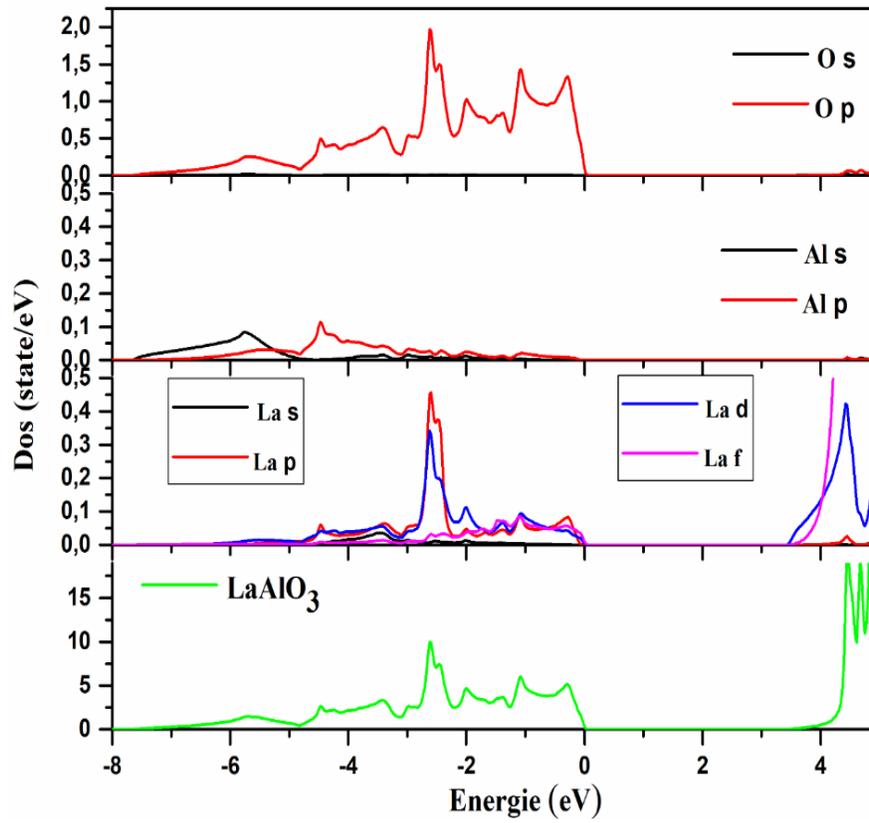
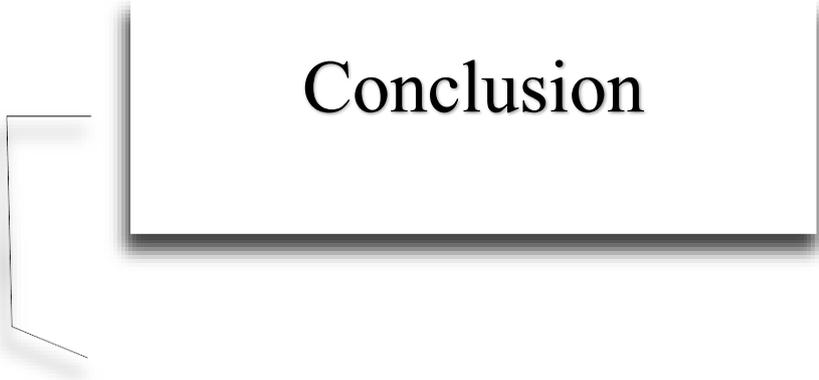


Figure III.8 : Densités d'état total et partiel (DOS) calculée avec GGA-PBEsol.

Références :

- [1] Geller, S.; Bala, V. B.: Crystallographic studies of perovskitelike compounds. II. Rare earth aluminates. *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 1019–1025.
- [2] Hayward S A et al, Transformation processes in: neutron diffraction, dielectric, thermal, optical, and Raman studies *Phys. Rev. B* 72054110, (2005).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [5] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 (2008).
- [6] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [7] F. Birch, *Phys. Rev.* 71, 809–824 (1947).
- [8] Derighetti, Drumheller, Laves, Müller and Waldner, 1965; De Rango, Tsoukaris and Zelwer, 1966; Yu, Xie and Boysen, 1993).
- [9] J L Y. Park. G.M. Choi. *Solid State Ionics* 154-155 (2002) 535.
- [10] L. John Berchmans, S. Angappan, A. Visuvasam, K.B. Ranjith Kumar, *Materials Chemistry and Physics* 109 (2008) 113-118
- [11] A. Ohkubo, A. Ohmoto, J. Nishimura, T. Makino, Y. Segawa, and M. Kawasaki, *Appl. Surf. Sci.* 52, 2488 (2006).
- [12] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 43.
- [13] X. Luo and B. Wang, *J. Appl. Phys.* 104, 073518 (2008).
- [14] A. A. Knizhnik, I. M. Iskandarova, A. A. Bagatur'yants, B.V. Potapkin, L. R. C. Fonseca, and A. Korkin, *Phys. Rev. B* 72, 235329 (2005).
- [15] <http://www.materialsproject.org/rest/v2/materials/>.
- [16] G. N. Greaves, A. L. Greer, R. S. Lakes, T. Rouxel, *Nature Materials* 10 (2011) 823.
- [17] M. H. Ledbetter in *Materials at Low Temperatures*, Eds. R. P. Reed and A. F. Clark, American Society for Metals 1983.
- [18] A. Simunek, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 172108.
- [19] Z. Zhong, P.J. Kelly, Electronic-structure-induced reconstruction and magnetic ordering at the LaAlO₃|SrTiO₃ interface, *Europhys. Lett.* 84 (2008) 27001.
- [20] Y.Y. Mi, Z. Yu, S.J. Wang, P.C. Lim, Y.L. Foo, A.C.H. Huan, C.K. Ong, Epitaxial LaAlO₃ thin film on silicon: Structure and electronic properties, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), 181925.
- [21] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).



Conclusion

Conclusion

Cette étude théorique a permis une investigation rigoureuse des propriétés structurales, élastiques et électroniques du matériau pérovskite LaAlO_3 dans sa phase cubique. Les calculs basés sur la méthode FP-LAPW, intégrée au cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et implémentée via le code WIEN2k, ont permis de confirmer que le composé LaAlO_3 est :

- Un matériau paramagnétique.
- L'approximation GGA-PBEsol donne de bon résultat qui s'accord bien avec l'expérience, par contre l'approximation LDA sous-estime le paramètre (a) tandis que GGA-PBE le surestime.
- Mécaniquement stable mais fragile, présentant une anisotropie notable et une bonne compressibilité.
- L'analyse des propriétés électroniques révèle un caractère semi-conducteur avec un gap indirect de type (M- Γ) et une forte hybridation entre les orbitales O 2p, La 5d et Al 3p, ce qui traduit une liaison chimique robuste.
- Par ailleurs, l'approximation GGA-PBEsol s'est révélée la plus appropriée pour reproduire les paramètres structuraux en accord avec les données expérimentales.

Ces résultats apportent ainsi une compréhension approfondie des propriétés intrinsèques de LaAlO_3 et ouvrent des perspectives intéressantes pour son utilisation comme substrat ou matériau fonctionnel dans diverses applications électroniques et optoélectroniques.

Résumé

Une étude théorique a permis une investigation rigoureuse des propriétés structurales, élastiques et électroniques du matériau pérovskite LaAlO_3 dans sa phase cubique. Les calculs, réalisés selon la méthode FP-LAPW intégrée dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et implémentée via le code WIEN2k, ont montré que l'approximation GGA-PBEsol est plus appropriée pour reproduire les paramètres structuraux en accord avec les données expérimentales. L'analyse de cette pérovskite révèle qu'il s'agit d'un semi-conducteur non magnétique, présentant un gap indirect de 3.52 eV dans la direction M- Γ . Le matériau est mécaniquement stable mais fragile, et se caractérise par une anisotropie notable ainsi qu'une bonne compressibilité.

Abstract

A theoretical study enabled a rigorous investigation of the structural, elastic, and electronic properties of the perovskite material LaAlO_3 in its cubic phase. Calculations performed using the FP-LAPW method within the framework of Density Functional Theory (DFT), implemented through the WIEN2k code, showed that the GGA-PBEsol approximation is the most suitable for reproducing structural parameters in good agreement with experimental data. The analysis of this perovskite reveals that it is a non-magnetic semiconductor with an indirect band gap of 3.52 eV along the M- Γ direction. The material is mechanically stable but brittle, and it exhibits notable anisotropy as well as good compressibility.

المخلص

تهدف هذه الدراسة النظرية إلى إجراء تحليل دقيق للخصائص البنيوية والمرنة والإلكترونية لمادة البيروفسكايت LaAlO_3 في طورها المكعب. أظهرت الحسابات، التي أُجريت باستخدام طريقة الموجات المستوية الخطية المعززة بالكامل FP-LAPW المدمجة في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) والمُطبقة من خلال برنامج WIEN2k، أن تقريب GGA-PBEsol هو الأنسب لمحاكاة المعاملات البنيوية بما يتوافق مع البيانات التجريبية. يكشف تحليل هذا البيروفسكايت أنه شبه موصل غير مغناطيسي، يتميز بفجوة طاقة غير مباشرة تبلغ 3.52 إلكترون فولت في اتجاه M- Γ . كما تبين أن المادة مستقرة ميكانيكياً رغم هشاشتها، وتتمتع بتباين ملحوظ وقابلية انضغاط جيدة.