

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE
& POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES**

**THÈSE
DE DOCTORAT**

N° d'ordre :-----

Présentée par : Khouidmi Abdelkader

Spécialité : Sciences Physique

Option : Physique Des Matériaux

Intitulée

***Etude ab-initio des propriétés physiques des doubles
pérovskites Ba_2BNbO_6 (B : Lanthanide).***

Soutenue le.....

Devant le jury composé de :

Président : (Mr : Abidri Boualam / professeur / à L'Université de Sidi Bel-Abbès)

Examineurs : (Mr KHENATA RABAH / professeur-à L'Université de Mascara)
(Mr : Mrabet -----/ MC / à l'Université de Mascara)

Directeur de thèse : (Mr : BALTACHE HADJ / professeur / à l'Université de Mascara)

Co-Directeur de thèse : (Mr : Ali Zaoui / professeur / à L'Université de Sidi Bel-Abbès)

Année universitaire.....2017/2018

*Le travail a été réalisé au sein de laboratoire de la recherche scientifique à
l'Université de*

Remerciements

- *Mes remerciements les plus profonds vont à mon directeur de thèse, le **professeur-BALTACHE HADJ** à l'Université de Mascara, pour son aide, et à mon Co-E ses encouragements tout au long de ces années tant sur le traitement de mon sujet de thèse.*
- *Je tiens à remercier Monsieur : **Abidri Boualam**) à L'Université de Sidi Bel-Abbès pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de cette thèse.*
- *J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à Monsieur : **Ali Zaoui-Co-D**) à L'Université de Sidi Bel-Abbès., d'avoir accepté de participer à ce jury.*
- *Je veux remercier énormément Mr **KHENATA RABAH**-professeur-à L'Université de Mascara pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.*
- *J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur : **Mrabet JMC** à l'Université de Sidi Bel-Abbès, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.*

J'adresse mes vifsremerciements à tous les professeurs des Universités : Mascara, Sidi Bel-Abbès.

Je dédie ce modeste travail à :

- *La mémoire de mon père **YAHIA**.*
- *Ma très chère mère qui m'a soutenue durant toute ma formation.*
- *A toute ma famille.*
- *A tous mes amis.*

Pour l'aide et le soutien qu'ils m'ont apportés tout au long de mon travail.

Résumé

In this work, the study identified two compounds Ba_2GdNbO_6 and Ba_2SmNbO_6 . We performed comparative calculations between two symmetries [(Fm-3m, No.225), (I4 / m, No.87)] for Ba_2GdNbO_6 and [(Fm-3m, No.225), (P2 / m, No .10)] for Ba_2SmNbO_6 . The structural, magnetic, electronic and mechanical properties for the double perovskite compounds (Ba_2GdNbO_6 and Ba_2SmNbO_6) were studied using the full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW), in the generalized gradient approximation. (GGA), as well as taking into account the repulsive coulomb interaction on site to obtain satisfactory results for strongly correlated systems, so that the approximation (GGA + U) was used. For the first compound Ba_2GdNbO_6 , the order of energies revealed that a symmetry system (I4 / m, No 87) has the lowest energy (ground state). For the second compound Ba_2SmNbO_6 , the order of energies revealed that a symmetry system (P2 / m, No 10) has the lowest energy (ground state). For magnetic properties, according to the results obtained, it is very clear that the octahedral site of the magnetic atom (Gd) has lost about 3.33% of its ideal value 7 (μ_B) the reason is due to hybridization. For Ba_2SmNbO_6 the octahedral site of the magnetic atom (Sm) has lost about 3.5% of its ideal value (μ_B), the cause is due to hybridization. It can also be observed from the results that the total magnetic moment is reduced from 5 (μ_B) to 3 (μ_B) because of the antiferromagnetic spin arrangement (negative magnetic moment). For the electronic properties, the first compound Ba_2GdNbO_6 shows a behavior of a semiconductor, and the second compound Ba_2SmNbO_6 shows a behavior of a HM-FM. In this work, we want to focus on the mechanical properties of Ba_2GdNbO_6 for both symmetries. The elastic constants are positive and satisfy the stability conditions. This suggests that this semiconductor is a mechanically stable compound. The phenomenon of octahedral distortion, which changes the structure of the ideal cubic material towards the tetragonal structure, leads to a reduction of the acoustic temperature of Debye.

Dans ce travail, l'étude a identifié deux composés Ba_2GdNbO_6 et Ba_2SmNbO_6 . Nous avons effectué des calculs comparatifs entre deux symétries [(Fm-3m, No.225), (I4/m, No.87)] pour Ba_2GdNbO_6 et [(Fm-3m, No.225), (P2/m, No.10)] pour Ba_2SmNbO_6 . Les propriétés structurelles, magnétiques, électroniques et mécaniques pour les composés double perovskite (Ba_2GdNbO_6 et Ba_2SmNbO_6) ont été étudiées en utilisant [the all-electron full-potential linear augmented plane wave] (FP-LAPW), dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), ainsi que la prise en compte de l'interaction répulsive coulomb sur place pour obtenir des résultats satisfaisants pour des systèmes fortement corrélés, de sorte que l'approximation (GGA + U) a été utilisée. Pour le première composée Ba_2GdNbO_6 , l'ordre des énergies a révélé qu'un système de symétrie (I4/m, No 87) possède la plus faible énergie (état fondamental). Pour le deuxième composé Ba_2SmNbO_6 , l'ordre des énergies a révélé qu'un système de symétrie (P2/m, No 10) possède la plus faible énergie (état fondamental). Pour des propriétés magnétiques, selon les résultats obtenues, il est très clair que le site octaédrique de l'atome magnétique (Gd) a perdu d'environ 3.33% de sa valeur idéale 7(μ_B) la raison est due à l'hybridation. Pour Ba_2SmNbO_6 le site octaédrique de l'atome magnétique (Sm) a perdu d'environ 3.5% de sa valeur idéale 5(μ_B), la cause est due à l'hybridation. On peut observer aussi selon les résultats que le moment magnétique total est réduire de 5(μ_B) à 3(μ_B) à cause de l'antiferromagnétique arrangement des spins (moment magnétique négatif). Pour les propriétés électroniques, le première composée Ba_2GdNbO_6 montre un comportement d'un semi-conducteur, et le deuxième composée Ba_2SmNbO_6 montre un comportement d'un HM-FM. Dans ce travail, nous voulons focus sur les propriétés mécaniques de Ba_2GdNbO_6 pour les deux symétries. Les constantes élastiques sont positives et satisfont aux conditions de stabilité. Ceci suggère que ce semi-conducteur est un composé mécaniquement stable. Le phénomène de distorsion octaédrique qui change la structure du matériau de cubique idéale vers la structure tétragonale, conduire à une réduction de la température acoustique de Debye.

في هذا العمل، حددت الدراسة مركبين هما Ba_2GdNbO_6 et Ba_2SmNbO_6 ، و قمنا بتطبيق الطريقة (GGA + U) لدراسة الخواص البنيوية و المغناطيسية و الإلكترونية و الميكانيكية. للكشف عن البنية الأكثر استقراراً، قمنا بإجراء حساب مقارنة بين الطاقة الكلية لي كل مركب و ببنييتين مختلفتين الأولى هي البنية القاعدية مكعب مثالي و الثانية تيتراونال بالنسبة لي Ba_2GdNbO_6 و الثانية مونوكلينيك بالنسبة لي Ba_2SmNbO_6 ، و من ثمة تحديد الخواص البنيوية و المغناطيسية و الإلكترونية و الميكانيكية. و قد تبين أن المركب Ba_2GdNbO_6 يملك حالة استقرار في التماثل (I4/m, No.87)، بينما المركب Ba_2SmNbO_6 يملك حالة استقرار في التماثل (P2/m, No.10). بالنسبة للخواص المغناطيسية فإن النتائج تبين أن المواقع Gd و Sm تفقد نسبة من عزمها المغناطيسي بالمقارنة مع القيم النظرية و السبب هو تداخل المدارات الإلكترونية و الترتيب المتضاد للعزم المغناطيسي AFM. بالنسبة للخواص الإلكترونية قد بينت النتائج أن المركب Ba_2GdNbO_6 هو نصف ناقل أما الثاني فهو نصف معدن. كما أن العزم المغناطيسي مصدره الأساسي بشكل كامل هو الذرات Gd و Sm. كما أن النتائج بينت بأن ظاهر تشوه ثماني الوجوه ضرورية لإستقرار المركبين. كما أنها تؤدي إلى إستقرار المركب من الناحية الميكانيكية و خفض قيمة درجة حرارة دوبياي في الإستجابة الصوتية.

Liste des figures

| | |
|-----------------------|---------------|
| Figure.(1.1) : | P(10) |
| Figure.(1.2) : | P(11) |
| Figure.(1.3) : | P(20) |
| Figure (1.4) : | P(21) |
| Figure (1.5) : | P(22) |
| Figure.(1.6) : | P(23) |
| Figure (2.1) : | P(39) |
| Figure (2.2) : | P(41) |
| Figure (2.3) : | P(56) |
| Figure (2.4): | P(62) |
| Figure(3.1a): | P(65) |
| Figure(3.1b): | P(66) |
| Figure(3.1c): | P(67) |
| Figure(3.2a) : | P(69) |
| Figure(3.2b): | P(70) |
| Figure(3.2c): | P(71) |
| Figure(3.3): | p(75) |
| Figure(3.4): | P(76) |
| Figure(3.5): | P(84) |
| Figure(3.6): | P(90) |
| Figure(3.7): | P(91) |
| Figure(3.8): | P(95) |
| Figure(3.9): | P(96) |
| Figure(3.10): | P(97) |
| Figure(3.11): | P(99) |
| Figure(3.12): | P(100) |
| Figure(3.13): | P(101) |

Liste des tableaux

| | |
|-----------------------|--------|
| Tableau.(1.1) : ----- | P(12) |
| Tableau.(1.2) : ----- | P(16) |
| Tableau.(1.3) : ----- | P(17) |
| Tableau.(3.1): ----- | P(64) |
| Tableau.(3.2) : ----- | P(68) |
| Tableau.(3.3): ----- | P(78) |
| Tableau.(3.4) ----- | P(79) |
| Tableau.(3.5): ----- | P(86) |
| Tableau.(3.6): ----- | P(88) |
| Tableau.(3.7): ----- | P(89) |
| Tableau.(3.8): ----- | P(113) |
| Tableau.(3.9): ----- | P(117) |
| Tableau.(3.10): ----- | P(118) |
| Tableau.(3.11): ----- | P(119) |
| Tableau.(3.12): ----- | P(122) |
| Tableau.(3.13): ----- | P(123) |
| Tableau.(3.14): ----- | P(126) |

Table des matières

Chapitre 1 :

Introduction:

| | |
|--|-------|
| 1.1 Introduction ----- | P(8) |
| 1.2 Cristallographie ----- | P(9) |
| 1.3 Structure pérovskite prototype ----- | P(13) |
| 1.4 Les double perovskites ----- | P(13) |
| 1.5 L'intérie technologique ----- | P(18) |

Chapitre 2 :

Première Partie : Cadre théorique -----

Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) -----

| | |
|--|--|
| 2.1 Introduction----- | |
| 2.2 Equation de Schrödinger d'un cristal----- | |
| 2.3 L'approximation de Born – Oppenheimer----- | |
| 2.4 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) ----- | |
| 2.4.6 L'Approximation de la Densité locale (LDA) ----- | |
| 2.4.7 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) ----- | |
| 2.4.8 Solution de l'équation de Kohn et Sham----- | |

Ondes planes augmentées linéarisées -----

| | |
|---|--|
| 2.5 Ondes planes augmentées linéarisées | |
| 2.5.1 Introduction ----- | |
| 2.5.2 La Méthode APW ----- | |
| 2.5.3 Principe de la Méthode FP-LAPW ----- | |
| 2.5.4 Les Rôles des Energies de Linéarisation (E_l) ----- | |
| 2.5.5 Construction des Fonctions Radiales ----- | |
| 2.5.6 Détermination des Coefficients A_{lm} et B_{lm} ----- | |
| 2.5.7 Détermination des Potentiels ----- | |
| 2.5.8 Les Equations Variationnelles ----- | |
| 2.5.9 Traitement des Effets de Spin-Orbite ----- | |
| 2.5.10 Amélioration de la Méthode FP-LAPW ----- | |
| 2.5.11 Densité de Charge de Valence ----- | |
| 2.5.12. -----Le Code WIEN2K----- | |

Chapitre 3 :

Deuxième Partie : Résultats et discussion-----

Les Propriétés Physiques

| | |
|---|--|
| 3.1- les Donnés Du Calcul ----- | |
| 3.2-Les Propriétés Structurales ----- | |
| 3.3-Les Propriétés électroniques et magnétiques ----- | |
| 3.4- Les propriétés élastiques ----- | |

Conclusion Générale -----

Références. -----

Chapitre .1.

Introduction générale

La Physique des pérovskites

- 1.1 Introduction
- 1.2 Cristallographie
- 1.3 Structure pérovskite prototype
- 1.4 Les doubles pérovskites
- 1.5 L'intériet technologique

1.1- Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques...etc. Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits : semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites ab-initio, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,... des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange

et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964)^[1], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique (*)

(*) : https://fr.wikipedia.org/wiki/Syst%C3%A8me_cristallin

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-(L) APW+lo (full potential – (Linearized) augmented plane wave plus local orbitals) est l'une des plus puissantes, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

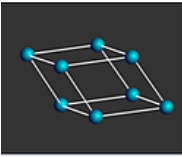
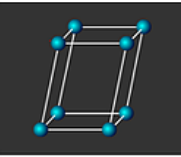
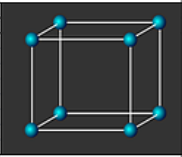
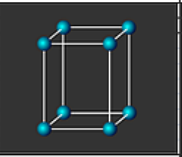
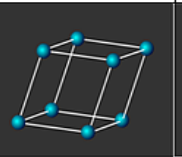
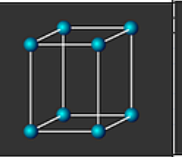

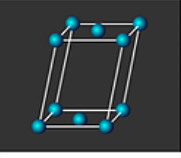
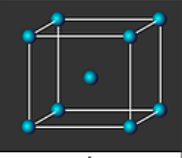
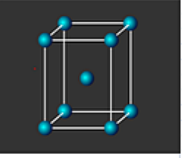

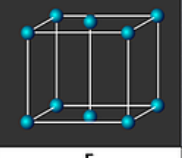
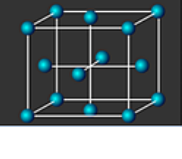
1.2 Cristallographie

a) Les Réseaux de Bravais

Seulement 7 formes polyédriques de base sont nécessaires à la construction d'une infinité de structures cristallines. Toutefois, si leurs formes sont similaires d'un cristal à l'autre, elles diffèrent par leurs dimensions : longueur, largeur et hauteur de la maille. Elles sont spécifiques à chaque forme chimique cristalline. On dit que le système cristallin définit la forme de la maille. De ce fait, tous les réseaux cristallins peuvent être décrits à partir de 7 systèmes cristallins. Selon si la maille élémentaire est primitive ou multiple et à l'aide de ces 7 systèmes cristallins, on peut caractériser les 14 réseaux de Bravais. Si l'on couple ces 7 systèmes cristallins aux quatre types de maille élémentaire en respectant les contraintes de symétrie, on obtient alors 14 possibilités: les 14 réseaux de Bravais. Ainsi, quel que soit le corps chimique, il cristallise nécessairement selon l'un de ces 14 réseaux et appartient à l'un des 7 systèmes cristallins(*).

(*) : https://fr.wikipedia.org/wiki/Syst%C3%A8me_cristallin

Figure.(1.1). Les 14 réseaux de Bravais

| Les 7 systèmes cristallins | | | | | | |
|--|---|---|---|---|--|---|
| Triclinique | Monoclinique | Orthorhombique | Quadratique | Rhomboédrique | Hexagonal | Cubique |
| Les 14 réseaux de Bravais | | | | | | |
| P | P | P | P | P | P | P |
|  |  |  |  |  |  |  |
| | C | C | I | | | |
| |  |  |  | | |  |
| | | I | | | | |
| | |  | | | | |
| | | F | | | | |
| | |  | | | | |

b) Le système cristallin tétragonal et monoclinique

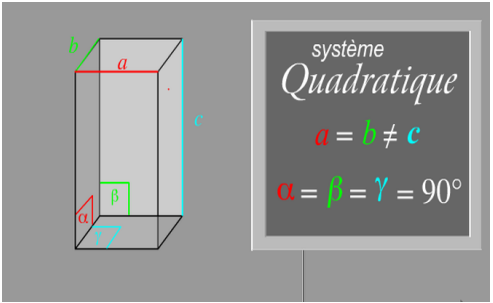
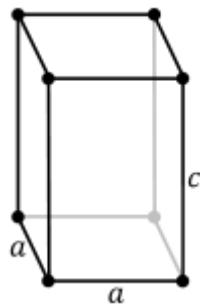
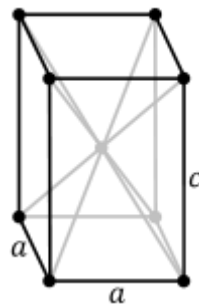
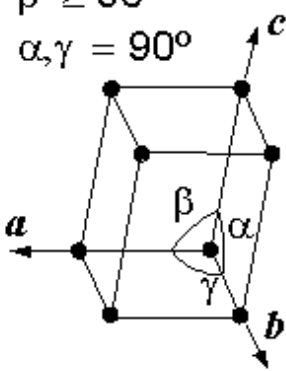
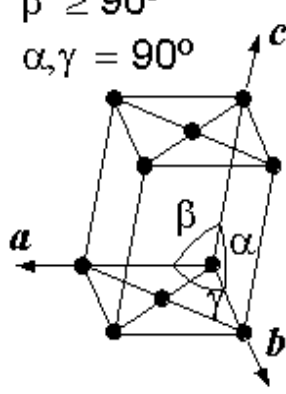
En cristallographie, le système cristallin tétragonal (ou quadratique en chimie) est l'un des sept groupes ponctuels cristallographiques. Les réseaux tétragonaux s'obtiennent en déformant un réseau cubique le long de l'un de ses vecteurs, de telle sorte que le cube devient un prisme rectangulaire avec une base carrée

(a par a) et une hauteur (c, différente de a). Il existe deux réseaux de Bravais tétraogonaux : le réseau tétraogonal simple (obtenu en déformant le réseau cubique simple) et le réseau tétraogonal centré (obtenu en déformant soit le réseau cubique centré, soit le réseau cubique à faces centrées). On pourrait croire que la déformation du réseau cubique à faces centrées donnerait un réseau tétraogonal à faces centrées, mais ce dernier est équivalent au réseau tétraogonal centré (avec une plus faible distance inter-réticulaire).

La maille d'un cristal monoclinique est décrite par des vecteurs de longueurs inégales, comme dans le système orthorhombique. Ceux-ci forment un prisme rectangulaire avec une base parallélogramme. La maille d'un cristal monoclinique est choisie de façon à avoir un des vecteurs de base parallèle à l'axe de symétrie ou perpendiculaire au plan de symétrie. Ce vecteur définit l'unique direction de symétrie du cristal. Par convention, on choisit généralement la direction comme direction de symétrie dans le système monoclinique.

Les directions (a) et (c) sont alors perpendiculaires à la direction (b): les angles α (entre (b) et (c)) et γ (entre (a) et (b)) valent 90° ; l'angle β entre (a) et (c) est quelconque et choisi non aigu. Cette convention est arbitraire et est souvent utilisée. Il existe deux réseaux de Bravais monocliniques : le réseau monoclinique primitif (mP) et le réseau monoclinique centré (mC), avec des couches en réseau rectangulaire et rhombique, respectivement. La Fig(1.2) nous montre les réseaux de Bravais tétraogonaux et monocliniques.

Figure.(1.2) Réseaux de Bravais tétraonaux et monoclinique

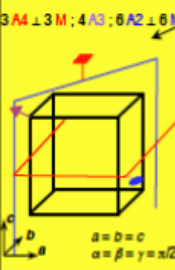
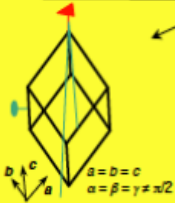
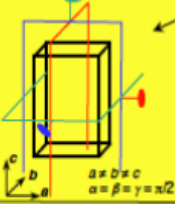
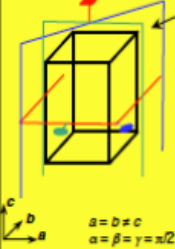
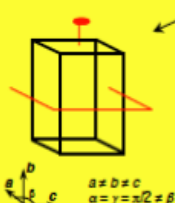
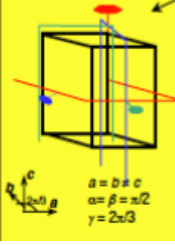
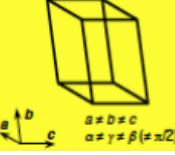
| Système tétraonal | | | |
|--|---|---|--|
| Système cristallin tétraonal | Le réseau tétraonal simple | Le réseau tétraonal centré | |
|  | $a \neq c$  | $a \neq c$  | |
| Système monoclinique | | | |
| Le réseau monoclinique primitif (mP) | Le réseau monoclinique centré (mC) | | |
| $\beta \geq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$  | $\beta \geq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$  | | |

c) Les 32 Classes Cristallines

Les 32 classes cristallines représentent les 32 combinaisons possibles des opérations de symétrie. Chaque classe cristalline regroupe un ensemble de minéraux possédant les mêmes éléments de symétrie et correspondant à un ensemble de formes de cristaux. Notez que vous n'êtes pas obligé d'apprendre par cœur les différentes classes cristallines, leurs noms ou la symétrie associée à chaque classe. Le **tableau.(1.1)** donne les 32 classes cristallines, leurs éléments de symétrie, la notation d'Hermann-Mauguin et le nom de chaque classe. Notons que les 32 classes cristallines sont divisées en sept systèmes cristallins mentionnés ci-dessus. Le système quadratique (tétraonal) possède

un seul axe de symétrie d'ordre 4(A_4) ou un seul axe de symétrie inverse d'ordre 4(\overline{A}_4), et en conséquence 7 classes de symétrie (**).

Tableau.(1.1).Classes de symétrie et systèmes cristallins

| système cristallin | maille (symétrie maximale) | classes Hermann-Mauguin, ordre | classes Schönflies-Fedorov | les groupes ponctuels se rassemblent pour chaque système cristallin (par exemple, toutes les classes possédant quatre axes ternaires ont le cubique pour système cristallin) | | | |
|--------------------|--|---|--|--|---|---|--|
| Cubique |  $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ | $m\overline{3}m$ (48) 432 (24) $m\overline{3}$ (24) $4\overline{3}m$ (24) $2\overline{3}$ (12) | O_h O T_h T_d T | chaque système cristallin possède la symétrie ponctuelle maximale des classes de symétrie qui lui correspondent (holoédrie) |  $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$ | $\overline{3}m$ (12) 32 (6) $\overline{3}m$ (6) 3 (6) 3 (3) | D_{3d} D_3 C_{3v} C_{3h} C_3 |
| | | | | | | Orthorhombique |  $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ |
| Tétragonal |  $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ | $4/m\overline{3}m$ (16) $4/m$ (8) $4mm$ (8) $\overline{4}2m$ (8) 422 (8) 4 (4) $\overline{4}$ (4) | D_{4h} C_{4h} C_{4v} D_{2d} D_4 C_4 S_4 | <div style="border: 1px solid blue; padding: 5px;"> symboles complets pour les holoédries $m\overline{3}m : 4/m \ 3 \ 2/m$ $4mm : 4/m \ 2/m \ 2/m$ $6/m\overline{3}m : 6/m \ 2/m \ 2/m$ $3m : 3 \ 2/m$ $mmm : 2/m \ 2/m \ 2/m$ </div> |  $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$ | $2/m$ (4) 2 (2) m (2) | C_{2h} C_2 C_h |
| Hexagonal |  $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma = 2\pi/3$ | $6/m\overline{3}m$ (24) $6/m$ (12) $6mm$ (12) $\overline{6}2m$ (12) 622 (12) 6 (8) $\overline{6}$ (8) | D_{6h} C_{6h} C_{6v} D_{3h} D_6 C_6 C_{3h} | | | Triclinique |  $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \gamma \neq \beta (\neq \pi/2)$ |

(**): <https://www.periodni.com/fr/systemes-cristallins-et-reseaux-de-bravais.htm>

1.3 Structure pérovskite prototype

Les recherches sur les composés avec la structure de la pérovskite ont suscité un grand intérêt en raison de leurs propriétés physiques et chimiques utiles^[2-3].

Les composés de formule ABX_3 se cristallisent souvent dans la structure de perovskite. Le facteur de tolérance Goldschmidt pour ABX_3 est largement utilisé pour évaluer la stabilité géométrique et la distorsion des structures cristallines en termes d'emballage ionique constitutif. Le facteur tolérance de Goldschmidt est défini comme suit:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.1)$$

où : r_A , r_B et r_X sont les rayons ioniques constitutifs.

La structure de perovskite idéale adopte une symétrie cubique uniquement pour t proche de l'unité ($t = 1$) avec un groupe d'espace ($Pm\bar{3}m$)^[4], lorsque le facteur t s'écarte de la valeur idéale ($t \neq 1$), une déformation géométrique et des distorsions de cristaux apparaissent, le cristal adopte des structures de symétrie inférieure. Ces distorsions ont été constatées en raison de l'inclinaison de l'octaèdre BX_6 . Pour cela, Howard et Stokes^[5] ont déclaré 15 groupes spatiaux possibles.

1.4 Les doubles pérovskites

Maintenant, non seulement les composés ABX_3 simples sont inclus sous le nom de perovskite, mais aussi différentes séries de composés contenant des cations mélangés, par exemple $A_2BB'X_6$ appelé double perovskite, cette structure dérivée de la pérovskite ABX_3 lorsque la moitié de l'octaédrique BX_6 est remplacée par d'autres $B'X_6$ octaédriques appropriés aux cations B' . Dans ce cas, le facteur de tolérance pour la structure double pérovskite est défini comme^[6]:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(\bar{r}_{(B,B')} + r_X)} \quad (1.2)$$

Où $\bar{r}_{(B,B')}$ est le rayon ionique moyen des cations B et B'.

La double pérovskite idéale montre également une symétrie cubique pour ($t \approx 1$) avec un groupe d'espace (Fm-3m), et le paramètre du réseau est le double de celui du l'aristo-type cubique simple ABX_3 , qui est étudié par Lavat et Baran^[7-8]. Ce qui nous intéresse dans ce travail, ce sont les composés de la famille double perovskite avec la formule Ba_2LnNbO_6 (Ln = lanthanide), la présence d'atome de lanthanide (Ln) en position octaédrique B devrait donner lieu à beaucoup plus d'opportunité et de richesse des propriétés magnétiques et électroniques, avec une possibilité d'utilisation comme conducteurs protoniques à haute température dans la gamme de 600°C à 800°C (electrolyte for fuel cell or mixed conducting membrane for H_2 separation)^[9-10]. Cette série de double perovskite a été réexaminée à température ambiante par (Rietveld profile analysis of X-ray diffraction data)^[11], pour identifier précisément les symétries exactes et les groupes d'espaces associés. Selon ce travail expérimental, par exemple dans les composés Ba_2LnNbO_6 avec (Ln = Eu, Gd et Dy) la symétrie est tétragonale avec le groupe d'espace probable $I4/m$. ($N^\circ = 87$)^[12-13]. Cette structure peut être dérivée de l'aristo-type cubique primitif en commandant les octaèdres LnO_6 et NbO_6 , et en inclinant l'octaèdre autour des quatre axes principaux $[001]_p$ -axe (système d'inclinaison ($a^0 a^0 c^-$))^[14-15]. L'angle de basculement (rotation de l'octaédrique) dans cette symétrie est défini par l'équation suivante^[16] :

$$\varphi_T = \frac{2(y_{O(2)} - x_{O(2)})180}{\pi} \text{ (deg)} \quad (1.3)$$

En plus, dans cette structure le facteur de tolérance est rapporté dans la gamme de $0,968 < t \leq 0,978$ ^[17], où l'inclinaison de l'octaédrique autour du quadruple principal $[001]_p$ -axe produisent sept (7) des longueurs de liaison comme suit [2 (Nb-O), 2 (Ln-O) et 3 (Ba-O)].

L'état d'oxydation des cations (B, B') est représentatif de la seconde classe ($\text{Ba}_2^{2+}\text{Ln}^{3+}\text{Nb}^{5+}\text{O}_6^{2-}$)^[18].

Dans ce travail, l'étude a identifié deux composés $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$. En raison d'une certaine ambiguïté dans la structure de ces matériaux lanthanides, nous avons effectué des calculs comparatifs entre deux symétries [(Fm-3m, No.225), (I4/m, No.87)] pour $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ et [(Fm-3m, No.225), (P2/m, No.10)] pour $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$. Afin de vérifier les résultats expérimentaux et trouver la phase plus stable de chaque matériau et identifier les groupes d'espaces exacts, pour déterminer l'importance et l'effet du phénomène de distorsion octaédrique dans la structure double pérovskite lanthanide $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$. Le tableau (1.2) montre une comparaison entre les deux symétries pour $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$, du côté de la maille conventionnelle et la maille élémentaire, de même il illustre aussi le nombre de molécules dans la (M.C) et la relation de la densité. Aussi bien le tableau (1.3) montre une comparaison entre les deux symétries pour $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$, du côté de la maille conventionnelle et maille élémentaire, de même il illustre aussi le nombre de molécules dans la (M.C) et la relation de la densité (***) .

(***) : [https://fr.wikipedia.org/wiki/P%C3%A9rovskite_\(structure\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/P%C3%A9rovskite_(structure))

Tableau. (1.2). Comparaison Cristalline entre les deux symétries (Fm-3m, no.225) et (I4/m, no.87)

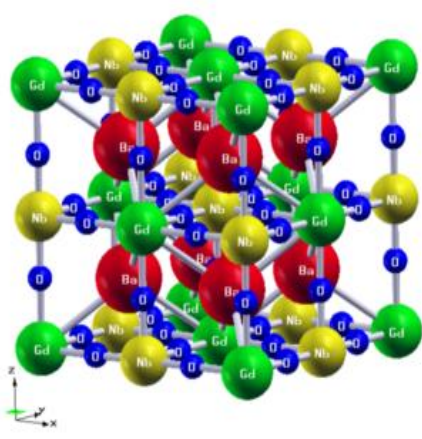
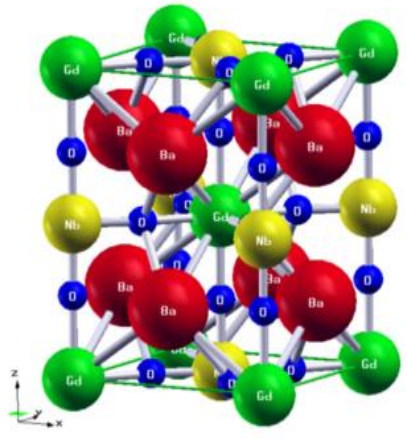
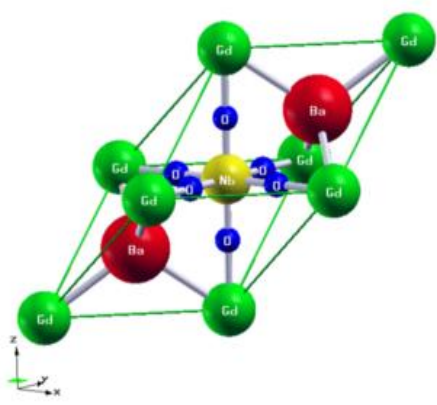
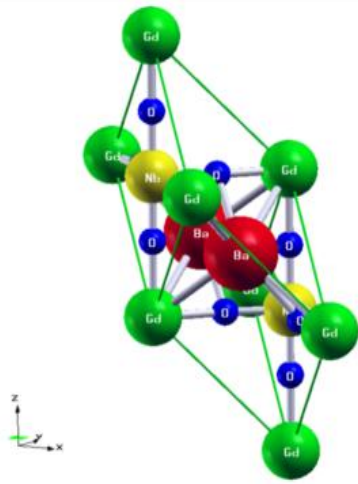
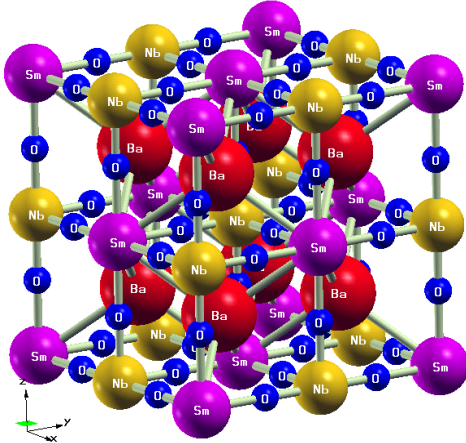
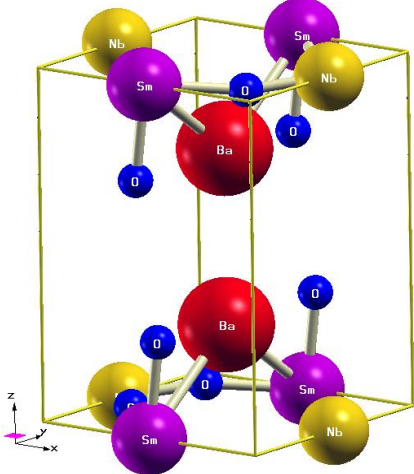
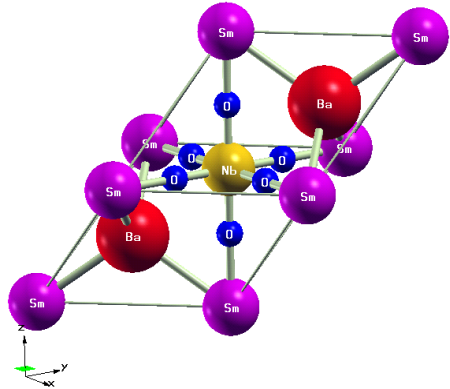
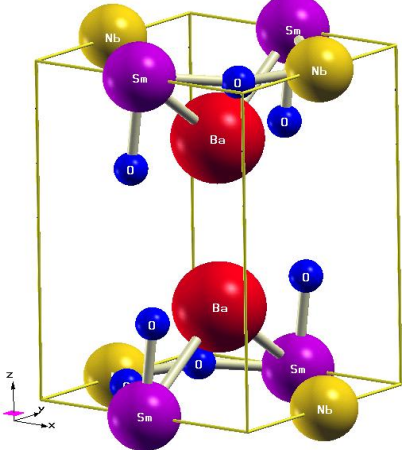
| Symétrie | Ba ₂ GdNbO ₆ Cubique.F (CFC) (Fm-3m, no.225) | Ba ₂ GdNbO ₆ Tétragonal.C (BCT), (I4/m, no.87) |
|---|---|--|
| Maille Conventionnelle (M.C) |  |  |
| Maille Primitive |  |  |
| Nombre de molécules dans la (M.C) | 4 | 2 |
| Volume de la (M.C) V $= \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ | a^3 | $a^2 \cdot c$ |
| Densité (g/cm ³) | $\rho = \frac{40 \times (2M_{Ba} + M_{Gd} + M_{Nb} + 6M_O)}{N_a(a^3)}$ | $\rho = \frac{20 \times (2M_{Ba} + M_{Gd} + M_{Nb} + 6M_O)}{N_a(a^2 \cdot c)}$ |

Tableau. (1.3). Comparaison Cristalline entre les deux symétries (Fm-3m, No.225) et (P2/m, No.10)

| Ordre magnétique | Ba ₂ SmNbO ₆ Cubique.F (CFC) (Fm-3m, No.225) | Ba ₂ SmNbO ₆ Monoclinique.P (P2/m, No.10) |
|--|---|---|
| Maille Conventionnelle (M.C) |  |  |
| Maille Primitive |  |  |
| Nombre de molécules dans la (M.C) | 4 | 1 |
| Volume de la (M.C) $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ | a^3 | $a \cdot b \cdot c \sqrt{1 - \cos^2 \beta}$ |
| Densité (g/cm ³) | $\rho = \frac{40 \times (2M_{Ba} + M_{Sm} + M_{Nb} + 6M_O)}{N_a(a^3)}$ | $\rho = \frac{10 \times (2M_{Ba} + M_{Sm} + M_{Nb} + 6M_O)}{N_a \cdot a \cdot b \cdot c \sqrt{1 - \cos^2 \beta}}$ |

Les propriétés structurales, magnétiques, électroniques et mécaniques des doubles pérovskites $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ ont été étudiées en utilisant [the all-electron full-potential linear augmented plane wave] (FP-LAPW)^[19], dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), ainsi que la prise en compte de l'interaction répulsive coulomb sur place pour obtenir des résultats satisfaisants pour des systèmes fortement corrélés, de sorte que l'approximation (GGA + U) a été utilisée.

1.5 L'utilisation des doubles pérovskites magnétiques (**) :**

Les oxydes de pérovskite ABO_3 présentent une large gamme de propriétés intéressantes qui sont d'intérêt à la fois en matière de base recherche et applications. Cela s'explique en grande partie par la possibilité d'intégrer presque tous les éléments du tableau périodique dans la structure de la pérovskite. La substitution partielle des éléments est également possible, et peut conduire à l'ordre chimique des éléments. En cas de substitution de cations B-site, on peut former une «pérovskite» ordonnée B-site commandée en double $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$. Notre objectif ici était de mieux comprendre la structure, le comportement redox et les propriétés électroniques et magnétiques et mécanique de l'oxydes à double pérovskite lanthanide A_2LnBO_6 , et les principes chimiques et physiques derrière eux, ce qui donne ces matériaux d'importance technologique. De telles doubles pérovskites offrir des propriétés et des applications nouvelles en raison du phénomène de désordre de l'ordre des cations et la combinaison de deux cations de site B différents.

- **Fabrication des appareils d'alarme triée sensible**

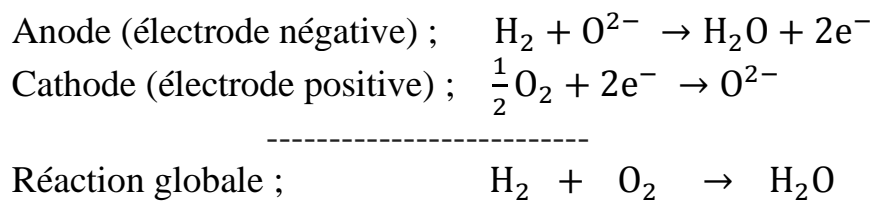
Si le composé fortement ferromagnétique du type double pérovskite lanthanide Ba_2LnBO_6 , est chauffé pour atteindre la température de curie, le moment magnétique sa nul. Donc on peut l'utiliser pour fabriquer les appareils d'alarme triée sensible, pour lancer le danger dans des endroits qui ils ont une température de fonctionnement à la limite de la température de curie.

- **Matériaux d'anode pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)**

Parmi les applications possibles pour les doubles pérovskites, des composés du type Ba_2LnBO_6 ont été considérés comme des matériaux d'anode pour les piles à combustible à oxyde solide. Les piles à combustibles à oxydes solides (ou SOFC selon l'acronyme anglais de Solid oxide fuel cells) sont prévues essentiellement pour les applications stationnaires avec une puissance de sortie allant de 1 kW à 2 MW. Elles fonctionnent à très hautes températures, typiquement entre 450°C et 1000 °C (723 et 1273 K). Leurs rejets gazeux peuvent être utilisés pour alimenter une turbine à gaz secondaire afin d'accroître le rendement électrique. Le rendement peut atteindre les 70 % dans les systèmes hybrides, appelés systèmes à chaleur et puissance combinées ou de cogénération (en anglais : combined heat and power device ou (CHP). Dans ces piles, les ions oxygène sont déplacés au travers d'un oxyde solide pris comme électrolyte à haute température afin de réagir avec l'hydrogène du côté anode. En raison de la haute température de fonctionnement des SOFC, il n'y a pas besoin de catalyseur onéreux, ce qui est le cas des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (du platine par exemple). Ce qui signifie que les SOFC ne subissent pas d'empoisonnement catalytique par le monoxyde de carbone, et cela en fait par conséquent des piles hautement adaptables. Les SOFC ont été utilisés avec du méthane, du propane, du butane, du gaz de fermentation, de la biomasse gazéifiée et des vapeurs de peinture.

L'expansion thermique demande un chauffage lent et uniforme à son début : habituellement, 8 heures ou plus sont nécessaires. Des géométries micro-tubulaires permettent de raccourcir les temps de démarrage, parfois jusqu'à 13 minutes. Contrairement à la plupart des autres types de piles à combustible, les SOFC peuvent avoir de multiples géométries :

- ❖ une géométrie plane est le type de géométrie en sandwich employée par la plupart des piles à combustible, dans laquelle l'électrolyte est "sandwiché" entre les électrodes.
- ❖ une géométrie tubulaire par laquelle l'air ou le combustible est amené à passer à l'intérieur du tube et l'autre gaz par l'extérieur. Le profil tubulaire est avantageux car il y est plus facile de sceller le combustible et de le séparer de l'air que dans une géométrie plane.



A l'équilibre thermodynamique ($I = 0$), la différence entre les potentiels électrochimiques de l'oxygène dans les compartiments anodique et cathodique entraîne l'existence d'une différence de potentiel exprimée par la loi de Nernst :

$$E_{\text{th}} = -\frac{\Delta G^0}{2.F} + \frac{R.T}{2.F} \text{Ln} \left(\frac{a_{\text{H}_2} \times (a_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (1.4)$$

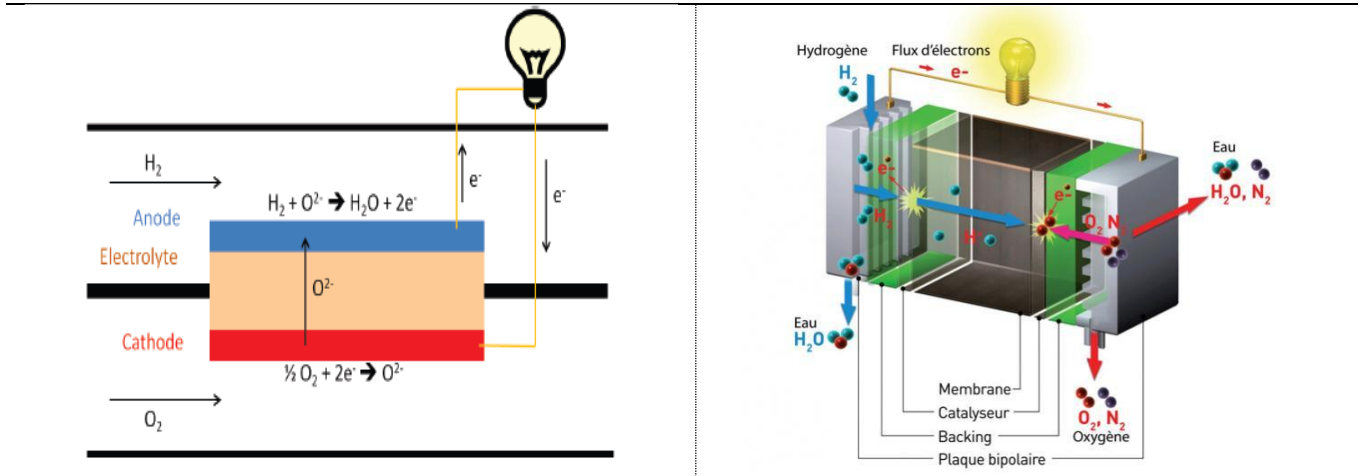
Où ΔG^0 , R , T , F et a_i représentent respectivement l'enthalpie libre standard de formation de l'eau, la constante des gaz parfaits, la température du système, la constante de Faraday, l'activité de l'espèce i . Dans les conditions idéales, l'expression (1.4) devient :

$$E_{\text{th}} = -\frac{\Delta G^0}{2.F} + \frac{R.T}{2.F} \text{Ln} \left(\frac{P_{\text{H}_2} \times (P_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (1.5)$$

Où P_{H_2} , P_{O_2} et $P_{\text{H}_2\text{O}}$ sont les pressions partielles des gaz dans les compartiments anodique ou cathodique.

En fonctionnement sous hydrogène, la différence de potentiel à l'équilibre est une fonction décroissante de la température. La figure (1.3) nous montre le mode de fonctionnement d'une pile SOFC.

Figure.(1.3).Schéma de fonctionnement d'une pile SOFC .

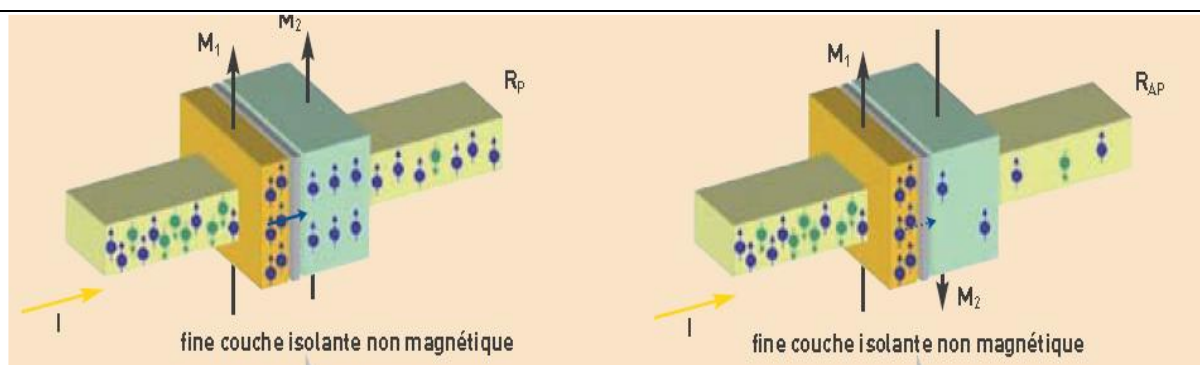


- **Les jonctions tunnel-magnétiques (JTM)**

Définition :

Une JTM dans sa version « simplifiée » est un empilement Fig (1.4) de deux électrodes ferromagnétiques (des matériaux fortement polarisés en spin à température ambiante) ayant des champs coercitifs différents séparées par une fine couche isolante faisant office de barrière tunnel.

Figure (1.4).Jonctions Tunnel Magnétiques (JTM)

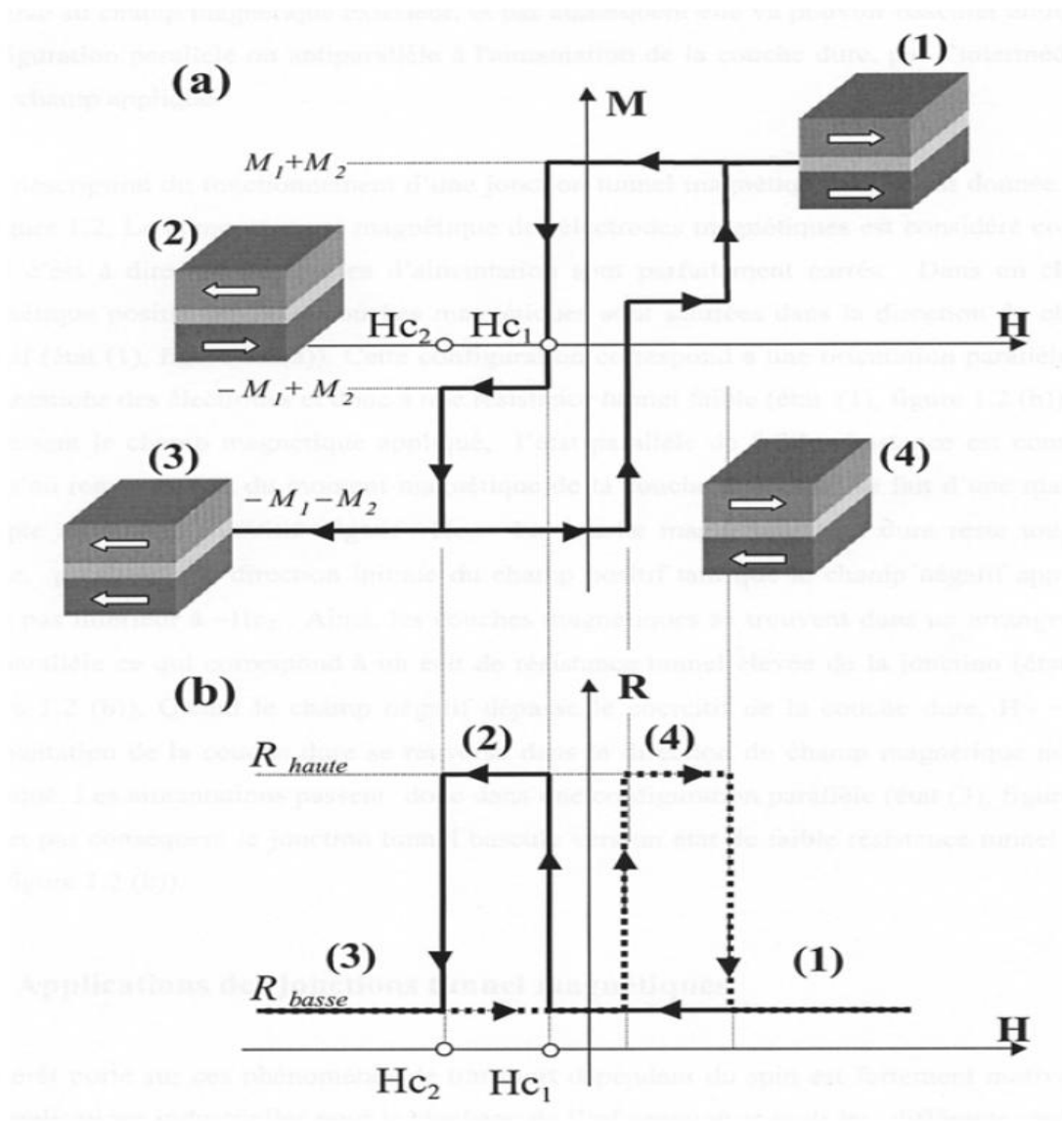


Plan de fonctionnement

Le cycle d'hystérésis magnétique d'une telle structure est schématisé par la Fig (1.5a) sur laquelle on retrouve les champs coercitifs H_{C1} et H_{C2} et les aimantations M_1 et M_2 des couches 1 et 2 respectivement avec arbitrairement $H_{C1} < H_{C2}$. Le courant est quant à lui injecté perpendiculairement au plan des couches (géométrie CPP – Current Perpendicular to Plane) et sa conductivité va dépendre de l'orientation relative de l'aimantation des deux électrodes ferromagnétiques. Concrètement, le courant électrique qui traverse la JTM va varier lorsque l'orientation relative des aimantations M_1 et M_2 varie sous l'effet d'un champ magnétique externe variable. Selon le champ appliqué et l'état magnétique de la JTM, nous voyons que sa résistance électrique peut se trouver dans deux états distincts Fig. (1.5b). Le fait que l'on puisse manipuler la résistance électrique de cette structure par simple application d'un champ magnétique est appelé magnéto-résistance tunnel (TMR).

Les applications associées aux JTM sont nombreuses et concernent principalement le domaine des capteurs de champs magnétiques, mais surtout le domaine des mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM). Par exemple la MRAM (Magnetic Random Acces Memory), l'information dans les MRAM n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais sous forme des moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels (JTM).

Figure (1.5). Fonctionnement d'une jonction tunnel idéale. Le schéma (a) présente le cycle d'aimantation totale $M(H)$ de la jonction tunnel (M_1 et M_2 aimantation des électrodes 1 et 2 respectivement) avec l'état magnétique des électrodes ([1] à [4]) et $H_{C1} < H_{C2}$. La magnéto-résistance $R(H)$ est représentée sur le schéma (b) à partir de l'état magnétique de la jonction en fonction de H [Tiu-th-00].

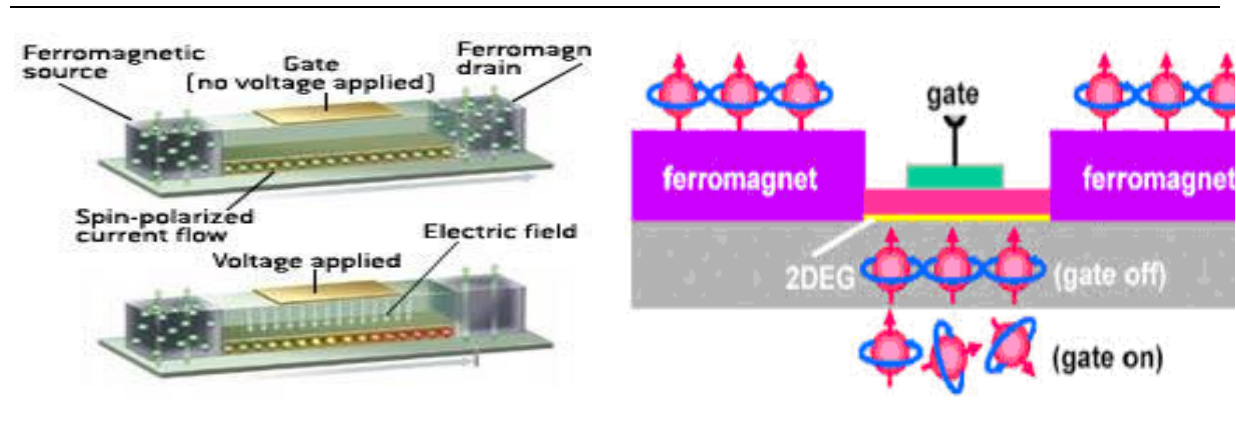


- **Le Transistor Spin FET (Spin Field Effect Transistor)**

Le Spin FET est constitué d'une source et d'un drain en matériau fortement ferromagnétique est schématisé par la Fig.(1.6). Ils sont séparés par un canal constitué d'une hétéro-structure semi-conductrice formant un gaz d'électrons libres bi dimensionnel. La grille métallique est isolée du canal par une couche de matériau isolant. La source (injecteur de spin) injecte des électrons spin-polarisés dans le canal vers le drain (détecteur de spin). Une tension de grille crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer ou non la rotation des spins électroniques. Si les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens de

l'aimantation de la source et du drain, le courant passe, le transistor est ON. Si non le courant ne passe pas, le transistor est OFF.

Figure.(1.6). Représentation schématique du Spin FET



L'angle de précession de spin ($\Delta\theta$) défini comme la différence entre l'orientation du spin de l'électron à la fin et au début de la région semi-conductrice est

$$\Delta\theta = \frac{2 \cdot \alpha \cdot m^*}{\hbar^2} L$$

Où: (α) est la force de l'interaction spin-orbite, (m^*) est la masse effective de l'électron, (\hbar) est la constante de Planck réduite, et (L) est la longueur du canal semi-conducteur.

En l'absence d'interaction spin-orbite et de champ magnétique externe, les électrons se propagent avec leur orientation de spin conservée. La force de l'interaction spin-orbite détermine la longueur minimale du canal semi-conducteur, qui sera nécessaire pour changer l'orientation du spin dans sa direction opposée.

Par conséquent, un compromis entre la durée de vie du spin et la force spin-orbite pour un canal suffisamment court doit être trouvé. Ainsi, dans le cas d'un matériau avec une forte interaction spin-orbite telle que InAs, le canal semi-conducteur sera plus court que pour un matériau avec l'interaction spin-orbite plus faible tel Ba_2GdNbO_6 .

Réf(****)<http://handisol.beepmaster.com/fabriquer-detecteur-son-malentendantes.php>https://en.wikipedia.org/wiki/Spin_transistor

Chapitre :2.

Première Partie :

- **Théorie de la densité fonctionnelle (DFT).**
- **La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW).**
- **Le Code WIEN2K**

2.1-Introduction :

La physique de la matière condensée a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés électriques des systèmes d'électrons en interaction et cela en basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre important des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations de calculs ne cessent de développer depuis la première approximation fait par Dirac (1929) dont le but de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Dans cette optique, le développement de la théorie de la densité fonctionnelle(DFT) couplé avec l'approximation de la densité locale(LDA) a été mis en évidence pour résoudre ce type de problèmes et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unité.

2.2 - Equation de Schrödinger d'un cristal :

Lorsqu'on veut étudier la matière, on peut, en principe calculer toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$H\psi(\{\vec{R}_j\}, \{\vec{r}_j\}, t) = j \frac{\partial \psi(\{\vec{R}_j\}, \{\vec{r}_j\}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement [20]. La description précédente comporte un grand nombre de degrés de liberté, et la résolution de l'équation (2.1) exige des moyens encore inexistantes aujourd'hui. On peut les réduire en s'intéressant, dans un premier temps, à l'état fondamental du système, à partir

duquel de nombreuses informations sont déjà accessibles. Celui-ci est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi(\{\vec{R}_j\}, \{\vec{r}_j\}) = E\psi(\{\vec{R}_j\}, \{\vec{r}_j\}) \quad (2.2)$$

Tel que :

E : Est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde ψ du cristal.

H : Est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{\text{tot}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-n} \quad (2.3)$$

Dans laquelle les termes $\hat{T}_e, \hat{T}_n, \hat{V}_{e-e}, \hat{V}_{n-n}$ et \hat{V}_{e-n} correspondent respectivement :

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{est l'énergie cinétique des électrons}) \quad (2.4)$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_K \Delta_K \quad (\text{est l'énergie cinétique des noyaux}) \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{Interaction répulsive (électron-électron)} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad \text{Interaction répulsive (noyaux - noyaux)} \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{n-e} = \sum_{i,k} U_{ik} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{Interaction attractive (noyaux - électron)}) \quad (2.8)$$

(e) : La charge de l'électron.

(m) : La masse de l'électron.

(M) : Masse de noyau.

(\vec{r}_i, \vec{r}_j) : Définissent les positions des électrons (i) et (j) , respectivement.

(\vec{R}_k, \vec{R}_l) : Définissent les positions des noyaux (k) et (l) , respectivement.

(Z_k, Z_l) : Sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l) , respectivement.

L'équation de Schrödinger (2.2) contient $3(Z+1)N$ variables ; N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} d'atomes, en posant $Z=14$, le nombre des variables sera égal à 2.10^{24} ^[21]. Il est plus évident qu'on ne va pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de le faire, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules.

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations.

2. 3. L'approximation de Born – Oppenheimer :

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer ^[22], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique \hat{T}_n des noyaux, l'énergie potentielle noyaux – noyaux \hat{V}_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (2.3) devient :

$$H_{\text{tot}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} \quad (2.9)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi(R, r) = \psi_n(R) \cdot \psi_e(r) \quad (2.10)$$

Où :

$\psi_n(R)$: est la fonction d'onde nucléaire.

$\psi_e(r)$: est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (2.10) dont les premières sont celles de Hartree [23] et Hartree-Fock [24] basées sur l'hypothèse des électrons libres.

2.3.1 Approximation de Hartree :

L'approximation de Hartree [25] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (2.11)$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, où les particules sont considérées comme indépendantes ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin, donc : la répulsion inter-électronique de l'hamiltonien est omise.

La fonction d'onde décrite de cette manière ne représente pas une asymétrie sous une permutation de deux électrons, donc les électrons sont considérés comme des fermions et donc, elle ne satisfait pas au principe de Pauli qui exige le changement de signe de ψ quand il y a une permutation de deux électrons, et la fonction totale doit être asymétrique, et représenté sous la forme suivante :

$$\psi(r_1, r_2, r_3 \dots \dots r_N) = -\psi(r_1, r_2, r_3 \dots \dots r_N) \quad (2.12)$$

Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en utilisant cette approximation.

2.3.2 Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock^[26] a été introduite pour tenir compte du spin des électrons, et donc du principe d'exclusion de Pauli pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation Fock a exprimé la fonction d'onde multiélectronique ψ comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonction d'onde mono-électronique.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \dots & \psi_1(N) \\ \vdots & & & \vdots \\ \psi_N(1) & & & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

Le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation valable si les spin-orbitales sont-elles-mêmes normées. A la permutation des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons correspond la permutation des deux lignes correspondantes du déterminant. Les déterminants de Slater satisfont le principe d'antisymétrie, en effet un déterminant change de signe lorsque l'on permute deux lignes ou deux colonnes.

L'énergie électronique moyenne E_e est obtenue par une minimisation de l'hamiltonien électronique en appliquant le principe variationnel :

$$E(\psi) = \frac{\int \psi^* \cdot H \cdot \psi \, d}{\int \psi^* \cdot \psi \, d} \quad (2.14)$$

La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalités pour les orbitales, et la meilleure fonction d'onde est recherchée en basant sur cette procédure. Avec cette idée, Hartree-Fock ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connue comme les équations de Hartree-Fock, qu'ils peuvent être vues comme les

équations de Schrödinger pour un électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie fonctionnelle de la Densité (DFT).

2.4 Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie fonctionnelle de la densité est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree-Fock. L'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas [27] et Fermi [28] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Mais la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

2.4.1 La Densité Electronique $\rho(\mathbf{r})$:

La probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $\rho(r)$. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace.

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

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \\ \int \rho(r) \cdot dr = N \end{cases} \quad (2.15)$$

Où $\rho(r)$ représente donc, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn^[29] que nous devons la proposition d'un formalisme exact énoncé sous la forme de deux théorèmes.

2.4.2 Premier Théorème de Hohenberg-Kohn :

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn^[30] a démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde. Elle s'écrit sous la forme :

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.16)$$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ fixe complètement l'hamiltonien H . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $[V_{\text{ext}}(r)]$, alors nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ est en effet déterminé, à une constante près par la densité électronique $\rho(r)$. Puisque $\rho(r)$ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

L'équation (2.16) nous pouvons la réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{e-n}[\rho(r)] \quad (2.17)$$

D'où :

$$\begin{cases} E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) \cdot V_{\text{ext}}(r) \cdot dr \\ F[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \end{cases} \quad (2.18)$$

Où :

$V_{\text{ext}}(r)$: est le potentiel extérieur.

$F[\rho(r)]$: est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F[\rho(r)]$. Cette nouvelle fonctionnelle contient, l'énergie cinétique électronique $T_e[\rho(r)]$ et l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons $V_{e-e}[\rho(r)]$. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelle ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire $V_{e-e}[\rho(r)]$ de la partie classique, l'énergie de Hartree :

$$V_{e-e}^{\text{cla}} = [\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \cdot \rho(R)}{r-R} dr \cdot dR \quad (2.19)$$

2.4.3 Deuxième Théorème de Hohenberg-Kohn :

Le second théorème de Hohenberg et Kohn montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho(r)]$.

Par conséquent, si la fonctionnelle universelle :

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.20)$$

Cette équation est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique

pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(r)]$.

2.4.4 Les Equations de Kohn et Sham :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie totale d'un système de N électrons interagissant est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamentale peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle. Kohn et Sham^[31] ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique.

Pour ce faire, ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

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

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (2.21)$$

Où :

$T_0[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système sans interaction.

$V_H[\rho(r)]$ est le terme de Hartree (l'interaction de coulomb classique entre les électrons).

$V_{xc}[\rho(r)]$ est le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

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

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libre. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \vec{V}_{xc} + \vec{V}_{ext} \right] |\psi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\psi_i(\vec{r})\rangle \quad (2.22)$$

Tel que : $i= 1,2,3,\dots,N$

Où :

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

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (2.23)$$

et la densité de l'état fondamentale est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.24)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (2.22), appelés équations de Kohn et Sham.

La somme des trois termes $\vec{V}_H + \vec{V}_{xc} + \vec{V}_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que (\vec{r}) . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

2.4.5 La Fonctionnelle d'Echange-Corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

a) L'effet d'Echange :

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

b) La Corrélation de Coulomb :

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est liée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-R|}$, il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock

c) La Correction de Self-Interaction :

L'effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction,

qui doit conduire à un comptage du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

2.4.6 - L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- ❖ Les effets d'échange corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- ❖ La densité $\rho(r)$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (2.25)$$

Où :

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$: représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(r)$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \quad (2.26)$$

Pour les systèmes magnétique, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et l'approximation de la densité locale doit être alors étendue à

l'approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (2.27)$$

L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (2.28)$$

Où :

$\varepsilon_x[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_c[\rho(r)]$ est l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de Dirac-Fermi et défini, en unités atomiques comme suit

$$\begin{cases} \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -0.4581/r_s \\ \rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1} \end{cases} \quad (2.29)$$

Le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner comme suit

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = \frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (2.30)$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder^[32], et a été donnée par Perdew et Zunger par :

$$\begin{cases} \varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \text{ tel que: } r_s > 1 \\ \varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] = (0.002r_s + 0.0311)\ln r_s - (0.0116r_s + 0.048) \text{ tel que: } r_s < 1 \end{cases}$$

IL existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist^[33] et Perdew et Wang.

2.4.7 - L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de l'approximation de la densité locale dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(r)|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme, elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]d^3r \quad (2.31)$$

Où :

$\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$: représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA dont celles de Perdew et al (1991)^[34] et Perdew et al (1996)^[35] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang^[36] et Perdew^[37].

2.4.8 Résolution de l'équation de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham (2.22) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme

$$\psi_i = \sum C_{ij} \phi_j(r) \quad (2.32)$$

Où :

$\phi_j(r)$: sont les fonctions de base.

C_{ij} : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (2.1).

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

$$(H - \epsilon_i S)C_i = 0 \quad (2.33)$$

Où :

H : représente la matrice hamiltonienne.

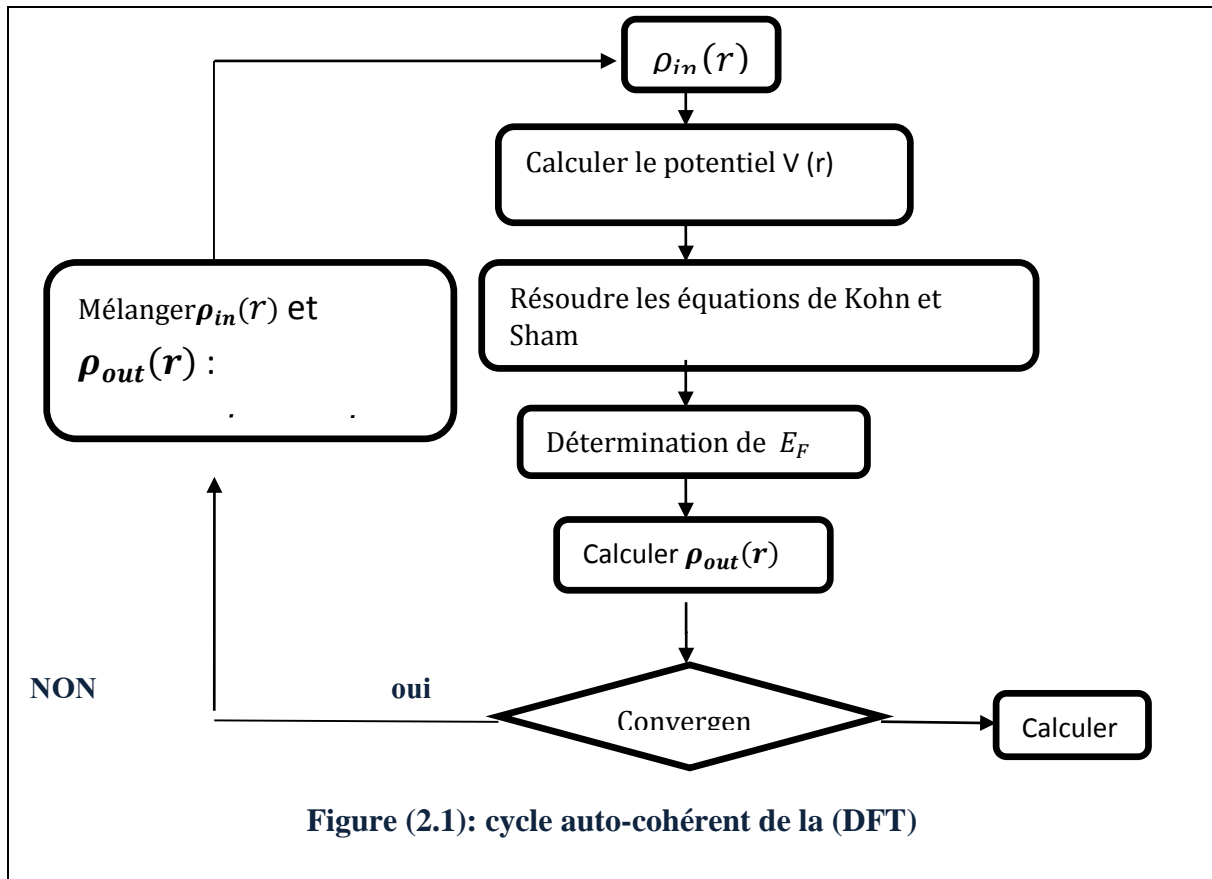
S : la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (2.24).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{out} et ρ_{in} de la manière suivante

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.34)$$

Où (i) représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



2.5-La Méthode Des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

2.5.1 Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- ❖ Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- ❖ Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- ❖ Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles

on peut citer trois groupes des méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)^[38-39], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW)^[40] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les cellulaires du type ondes planes augmentées (APW)^[41] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR)^[42-43] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen^[44] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales Muffin-Tin linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calculs.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearised augmented plane wave), développé par Andersen, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater^[45].

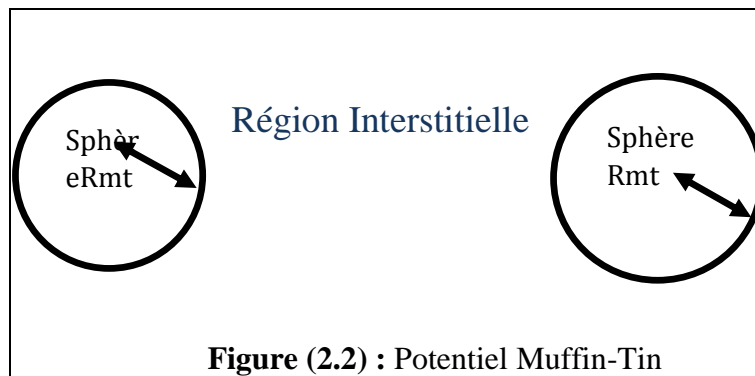
Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson^[46] a été ajoutée à la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère Muffin-tin (MT), développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{i.k.r} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (2.35)$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW (Full-potential LAPW). Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

2.5.2 La Méthode APW :

Slater expose la méthode des ondes planes augmentées (APW : augmented plane wave) dans son article. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme Muffin-Tin (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère muffin-tin de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère muffin-tin et ondes planes dans la région interstitielle figure (2.2).



Alors la fonction d'onde $\psi(r)$ est de la forme :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \text{ telque: } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \text{ telque: } r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.36)$$

Où :

R_α : représente le rayon de la sphère muffin-tin.

Ω : est le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} : sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.37)$$

Où :

$V(r)$: représente le potentiel muffin-tin.

E_l : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (2.37) sont orthogonales à tout état de cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [44] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (2.37)$$

Où :

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

Le recouvrement construit en utilisant l'équation (2.37) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsqu' (E_l) est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\psi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes plans existantes dans les régions interstitielles.

Ainsi, après quelques calculs algébrique, nous trouvons que

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (2.38)$$

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

Les fonctions APW sont de solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (2.38). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes plane. Notamment celles proposées par Koelling^[47] et par Andersen. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leur dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

2.5.3 Principe de la Méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (2.37) et la fonction $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (2.39)$$

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

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.40)$$

Sachant que les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients (A_{lm}). Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (2.41)$$

Où :

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

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

En générale, si U_1 est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_1 sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère muffin-tin ne posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler^[48] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{1i} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée.

On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{11} proche de E_{12} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh^[49] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

2.5.4 Les Rôles des Energies de Linéarisation (E_1)

Les fonctions U_1 et \dot{U}_1 sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas s'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_1 . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_1 .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_1 devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_1 doit choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a la même.

2.5.5 Construction des Fonctions Radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères muffin-tin à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère muffin-tin. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- ❖ Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie [$\dot{U}_l(r)$].
- ❖ Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du cut-off G_{\max} des ondes planes dans la sphère de muffin-tin pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que :

$$R_\alpha \times G_{\max} = l_{\max}$$

Ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assuré pour $R_\alpha \times G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

➤ 5.1 Les Fonctions Radiales non Relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation (E_l).

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] rU_l(r) = 0 \quad (2.42)$$

Où :

$V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère Muffin-tin pour $l = 0$.

La condition aux limites $rU_l(0) = 0$ ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (2.43)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère muffin-tin

$$\int_0^{R_\alpha} (rU_l(r))^2 dr = 1 \quad (2.44)$$

(U_l) est une solution homogène de l'équation inhomogène (2.43) de la forme

$$(h_l - E)\dot{U}_l = U_l \quad (2.45)$$

En utilisant la condition de normalisation (2.44), il apparaît immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (2.46)$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l(r) dr \quad (2.47)$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha)\dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha)\dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad (2.48)$$

$$\text{avec : } \begin{cases} U'_l(E, r) = \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \\ \dot{U}_l(E, r) = \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \end{cases}$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$. Avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (2.49)$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r)$, soit $\|\dot{U}_l\|$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l .

En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson quand

$$\|\dot{U}_1\| |E_1 - E| \leq 1 \quad (2.50)$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- ❖ Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_1 appartenant à chaque état.
- ❖ Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- ❖ Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivé de $U_1(r)$.
- ❖ Les deux première options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker ^[50].

➤ 5.2 Les Fonctions Radiales Relativistes :

Les corrections relatives sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la zone interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace des k points ^[51].

La modification relativiste consiste à remplacer (2.43) et (2.44) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon (voir aussi Rosicky^[52], Wood et Boring^[53], Takeda ^[54]), ont présenté une technique pour résoudre ces équation de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (2.51)$$

Avec les deux matrices α et β

$$\begin{cases} \alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \\ \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \end{cases} \quad (2.52)$$

Si ψ sont les vecteurs propres de (H_D) , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions ϕ et χ

$$\psi = \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (2.53)$$

Où :

ϕ :est appelé la grande composante de la fonction d'onde.

χ :est appelé la petite composante de la fonction d'onde.

L'équation de Schrödinger conduit à

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V) \quad (2.54)$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (2.55)$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p) \left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} (\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \quad (2.56)$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \cong 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (2.57)$$

$$\text{avec :} \begin{cases} pV = Vp - i\hbar\nabla V \\ (\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla V) + i\sigma[\nabla, p] \end{cases}$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par ϕ

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, P]\phi) = \varepsilon\phi \quad (2.58)$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation devient

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L} \cdot \vec{S}) \right] \phi = \varepsilon \phi \quad (2.59)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient

$$\Psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (2.60)$$

et on a les fonctions f_k et g_k vérifient les équations radiales suivantes

$$\left\{ \frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c} (V - E) g_k + \left(\frac{k-1}{r} \right) f_k \right. \quad (2.61)$$

$$\left. \left\{ \frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = - \left(\frac{k-1}{r} \right) g_k + 2Mcf_k \right. \right. \quad (2.62)$$

Avec :

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (2.63)$$

Où :

k : est le numéro quantique relativiste donné par l et j .

$\chi_{k\mu}$: est l'opérateur de spin.

M : est la masse.

C : est la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (2.61) et (2.62) donne

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g_k'' + \frac{2}{r} g_k' - \frac{l(l+1)}{r^2} g_k \right] - \frac{V' g_k'}{4M^4 c^2} + V g_k \pm \frac{\frac{k+1}{r} V' g_k'}{4M^4 c^2} = E g_k \quad (2.64)$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k = l \text{ ou } k = (l + 1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction

$$\phi_k \equiv \frac{1}{2Mc} g_k' \quad (2.65)$$

Cette équation qui donne, compte tenu de l'équation (2.62)

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mcr} (k + 1) g_k \quad (2.66)$$

A partir de l'équation (2.64), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g_k' par sa valeur, on obtient l'expression

$$\phi_l' = -\frac{2}{r} \phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c} (V - E) \right] g_l \quad (2.67)$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice k par l . les équations (2.65) et (2.66) forment un système d'équation couplées. On peut le résoudre de la même façon l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (2.60) devient

$$\psi_{\kappa\mu} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{\kappa\mu} \\ -i \left(-\phi_l + \frac{(k+1)}{2Mcr} g_l \right) \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (2.68)$$

D'où l'équation (2.68), écrite avec les nombres quantiques l, m devient

$$\Psi_{\kappa\mu} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} - \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \cdot \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (2.69)$$

Où :

χ_s :est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (2.66) et (2.67)

Louks^[55] définit les fonctions suivantes

$$\begin{cases} P_1 = r g_l \\ Q_1 = r c \phi_1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P'_1 = 2M Q_1 + \frac{1}{r} P_1 \\ Q'_1 = -\frac{1}{r} Q_1 + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_1 \end{cases} \quad (2.70)$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{c} \right)^2 \right]^{1/2} - 1}{\frac{2Z}{c}} \quad (2.71)$$

Le terme de spin-orbite $\left(\frac{V}{4M^2 c^2} \right) (\kappa + 1) p$ est alors ajouté à l'équation (2.70). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit

$$\begin{cases} \dot{P}'_1 = 2(\dot{M} Q_1 + M \dot{Q}_1) + \frac{1}{r} \dot{P}_1 \\ \dot{Q}'_1 = -\frac{1}{r} \dot{Q}_1 + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_1) \right] \dot{P}_1 - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_1 \end{cases} \quad (2.72)$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_1 et Q_1 . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacé dans première équation (2.70) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste plus que la composante g_l est sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme

$$\langle lms|H|l'm's' \rangle = \epsilon_{lms} \langle lms|l'm's' \rangle + \delta_u \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V'\right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (2.73)$$

Où, la matrice de recouvrement est

$$\langle lms|l'm's' \rangle = \delta_u (4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_l - S_l \int d^2r \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (2.74)$$

$$\text{avec : } \begin{cases} N_l = \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \\ S_l \equiv \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \end{cases} \quad (2.75)$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (2.73) et (2.75) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

2.5.6 Détermination des Coefficients A_{lm} et B_{lm} :

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de muffin-tin.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\begin{aligned} \phi(\kappa_n) &= \Omega^{-1/2} \exp(i\kappa_n \cdot r) \\ \text{avec : } \kappa_n &\equiv \kappa + \kappa_n \end{aligned} \quad (2.76)$$

Cette équation peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères muffin-tin.

$$\phi(\kappa_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (2.77)$$

Où :

Ω : est le volume de la cellule.

κ : est le vecteur d'onde.

κ_n : est un vecteur du réseau réciproque.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(\kappa_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(\kappa_n R_\alpha) Y_{lm}^*(\kappa_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (2.78)$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{lm}(\kappa_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(\kappa_n) a_{lm}(\kappa_n) \\ a_l(\kappa_n) = \frac{\dot{U}_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(\kappa_n R_\alpha) - \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) j_l(\kappa_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \\ B_{lm}(\kappa_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(\kappa_n) b_{lm}(\kappa_n) \\ b_l(\kappa_n) = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_l(\kappa_n R_\alpha) - U_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(\kappa_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \end{array} \right. \quad (2.79)$$

Si en tient compte tenu de l'équation (2.48), notre équation (2.79) devient

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{lm}(\kappa_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(\kappa_n) a_l(\kappa_n) \\ a_l(\kappa_n) = [\dot{U}_l j_l'(n) - U_l j_l(n)] \\ B_{lm}(\kappa_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(\kappa_n) b_l(\kappa_n) \\ b_l(\kappa_n) = [U_l j_l'(n) - \dot{U}_l j_l(n)] \end{array} \right. \quad (2.80)$$

Où :

$j_l(\kappa_n R_\alpha)$ est remplacé par $j_l(n)$.

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

2.5.7 Détermination des Potentiels :

➤ 7.1 La Résolution de l'Equation de Poisson :

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien $V_c(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire. $V_c(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (2.81)$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » due à Hamann ^[56] et Weinert ^[57] est basée sur deux observations :

- ❖ La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- ❖ Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (2.82)$$

En les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_{l+1}(GR)}{G} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (2.83)$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l (|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (2.84)$$

Où :

(r) : est la coordonnée radiale.

(r_α) : la position de la sphère α .

(R_α) : son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (2.85)$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de (2.83)

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (2.86)$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (2.87)$$

Donc :

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (2.88)$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r^l}{R^l} + \frac{4\pi}{2l+1} \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right] \right] \quad (2.89)$$

Où, les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

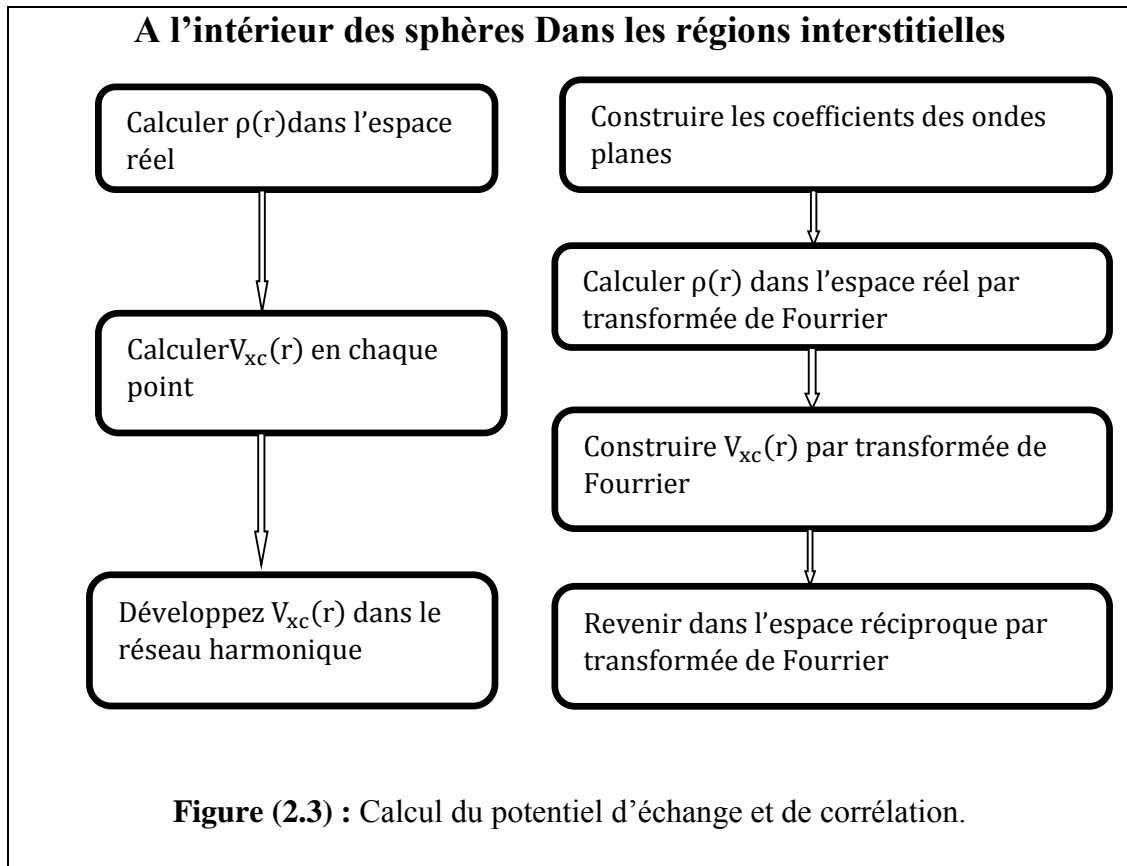
➤ 7.2 Potentiel d'Echange et de Corrélation :

Dans l'approximation de la densité local (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (2.3). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [58-59].

Mattheiss^[60] a utilisé la formule de Wigner^[61] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (2.90)$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.



2.5. 8 Les Equations Variationnelles :

La méthode variationnelle [62] utilise la solution la plus générale des orbitales de KS

$$\psi = \sum_G C_G \Phi_G(\kappa_G) \quad (2.91)$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaisons à la surface des sphères de muffin-tin.

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (2.92)$$

L'équation (2.91) revient à résoudre un simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice $S_{GG'}$ et $H_{GG'}$ (recouvrement et hamiltonien) sont

$$\begin{cases} S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \\ H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \end{cases} \quad (2.93)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G).r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \\ H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{-i(G+\kappa).r} \Theta(r) [T + V_{PW}] e^{i(G'+\kappa).r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \end{cases} \quad (2.94)$$

Dans l'expression de $S_{GG'}$, les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique. Dans l'expression de $H_{GG'}$, le premier terme représente les régions interstitielles où Test l'opérateur d'énergie cinétique et $\Theta(r)$ une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur des sphères et à un dans les zones interstitielles. Le second est la somme de l'hamiltonien H et d'un potentiel non sphérique VNS.

Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW se transforment comme des ondes planes. Il est donc facile d'exploiter la symétrie d'inversion en choisissant l'origine de la maille primitive confondue avec le centre d'inversion. Avec ce choix, H et S deviennent des matrices symétriques réelles.

2.5.9 Traitement des Effets de Spin-Orbite :

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bande et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétique.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, priori, comme suit :

$$\begin{aligned} & \langle \phi_G^{\sigma} | H^{so} | \phi_{G'}^{\sigma'} \rangle \\ = & \sum_{lm l' m'} \left[\begin{aligned} & A_{lm}^*(G) A_{l' m'}(G) \langle U_{lm}^{\sigma} | H^{so} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle B_{lm}^*(G) A_{l' m'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^{\sigma} | H^{so} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle \\ & + A_{lm}^*(G) B_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^{\sigma} | H^{so} | \dot{U}_{l' m'}^{\sigma'} \rangle + B_{lm}^*(G) B_{l' m'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^{\sigma} | H^{so} | \dot{U}_{l' m'}^{\sigma'} \rangle \end{aligned} \right] \end{aligned} \quad (2.95)$$

Soit : $\left\langle U_{lm}^{\sigma} \left| H^{so} \right| U_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle = 4\pi \delta_{ll'} (\chi_{\sigma}^{+} Y_{lm}^{*} \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{\alpha'}) \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$
 (2.96)

Où :

P_l : est la partie la plus importante de la fonction radiale U_l .

$V P_l$: est la partie sphérique du potentiel.

2.5 .10 Amélioration de la Méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes.

Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l . N'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [63-64] et les éléments des métaux de transition [65]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- ❖ L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- ❖ L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

➤ 10. 1. Les Fenêtres d'Energie Multiple :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l . Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel. La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur, et en particulier, à ceux situés

à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

➤ **10.2. Le Développement en Orbitales Locales :**

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtre. L'idée principale est traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda, Smrcka^[66], Petru^[67] et Schanghnessy^[68]. Récemment Singh^[69] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_1(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_1(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_1(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (2.97)$$

Où, les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

2.5. 11 Densité de Charge de Valence :

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physiques observable.

La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné.

$$p = \sum_{nk} |\psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad (2.98)$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : On a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré.

De ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale anti-liante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\psi_{n,k}(r)|^2 \quad (2.99)$$

Où :

$\psi_{n,k}$: est la fonction d'onde de l'électron de valence.

n : est l'indice de la bande et k le vecteur d'onde.

La densité de charge est calculée dans différentes directions et plans cristallographiques, le calcul par la méthode LAPW présente deux composantes:

I. La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G',k,j}^* \phi_{G,k,j} e^{i(G-G').r} \quad (2.100)$$

Où :

r : est le vecteur limité aux régions interstitielles.

$\phi_{G,k,j}$: étant les coefficients du vecteur propre de la $j^{ème}$ bande.

$W(k, j)$: représentant le poids associé au point k .

II. Une densité de charge situé dans la sphère, donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} [b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r)] Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) \quad (2.101)$$

Avec :

$$\begin{cases} A_{lm} = \sum C_G a_{lm}(G) \\ B_{lm} = \sum C_G b_{lm}(G) \end{cases}$$

La sommation sur k doit être faite dans toute la zone de Brillouin. La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

1 .5. 12. -----Le Code WIEN2K----- :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code Wien, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [70]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [71], les minéraux [72], les surfaces des métaux de transition [73], les oxydes non ferromagnétiques [74], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [75]. Il existe plusieurs versions du code Wien dont le Wien2K97 [76], qui a été par la suite amélioré pour donner le Wien2K. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (2.4). Les différents programmes indépendants que comprend le code Wien sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes : de points k dans la zone de Brillouin.

➤ **12.1 L'initialisation :**

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin ...etc. toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN: un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: il permet de générer les densités atomiques, il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

➤ **12. 2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant) :**

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel de poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

Structure du code Wien2k :

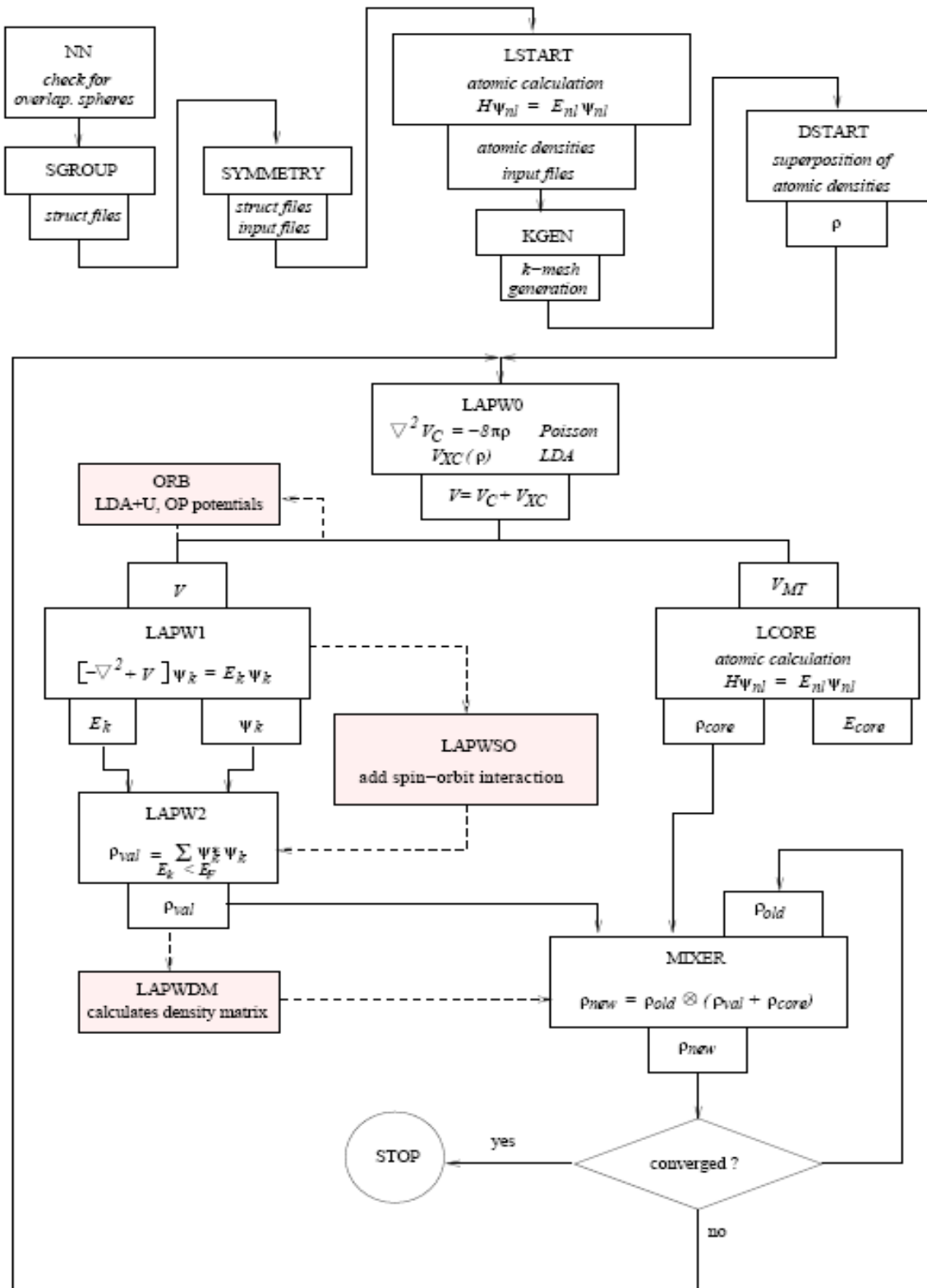


Figure (2.4): Structure du code Wien2k.

Chapitre .3.

Résultats et discussion

Les propriétés Physiques :

- 3.1 Les Matériaux étudiés et détails de calcul.
- 3.2 Les Propriétés Structurales.
- 3.3 Les Propriétés magnétiques et électroniques.
- 3.4 Les propriétés élastiques.

Calcul basé sur la méthode FP-LAPW

3.1 Matériaux étudiés et détails de calcul:

3.1.1 Structure Double Perovskite et Matériaux étudiés:

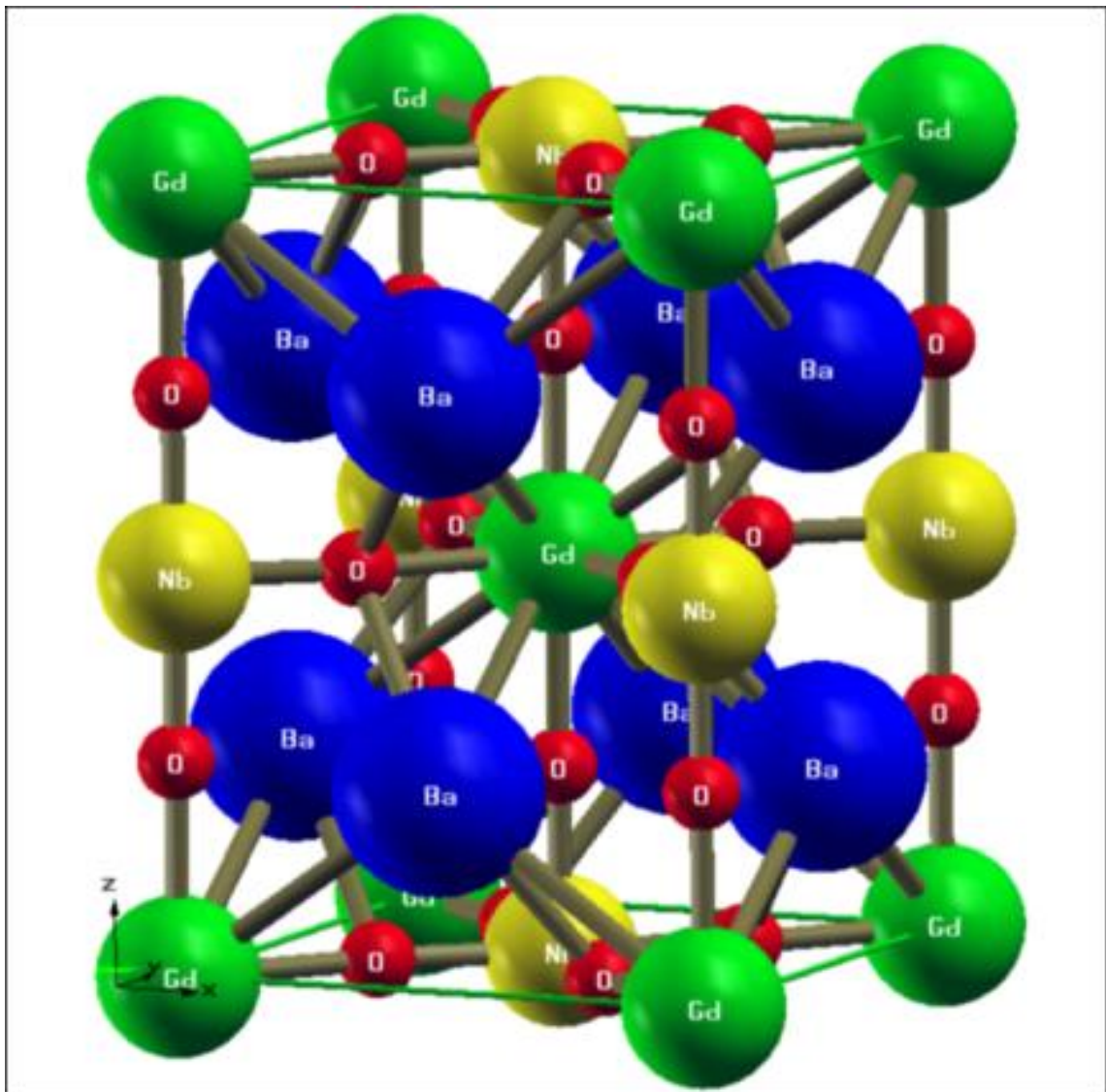
Dans ce travail nous avons étudié deux composés de type double perovskite lanthanide Ba_2LnNbO_6 tel que ($Ln=Gd, Sm$). Pour la double perovskite Ba_2GdNbO_6 , les positions atomiques raffinées expérimentales et les constantes de réseau avec distorsion octaédrique sont utilisées dans le groupe d'espace ($I4/m$, no.87) avec $a=5.99856(A^\circ)$ et $c = 8.52004(A^\circ)$. Pour la deuxième symétrie dans le groupe d'espace ($Fm-3m$, no.225), la constante de réseau expérimental $a=8.4960 (A^\circ)$ a été utilisée sans distorsion octaédrique, et les positions atomiques raffinées ont été prises de manière similaire à Ba_2YNbO_6 , mais le paramètre interne est calculé à ($x = 0,2652$) par le programme de min position. Tous les positions atomiques pour les deux symétries sont listés dans le tableau (3.1).

Tableau (3.1): Les positions atomiques raffinées expérimentales pour la double perovskite Ba_2GdNbO_6 en deux symétries. La structure avec distorsion octaédrique ($I4/m$, no.87) et la structure sans distorsion octaédrique ($Fm-3m$, no.225).

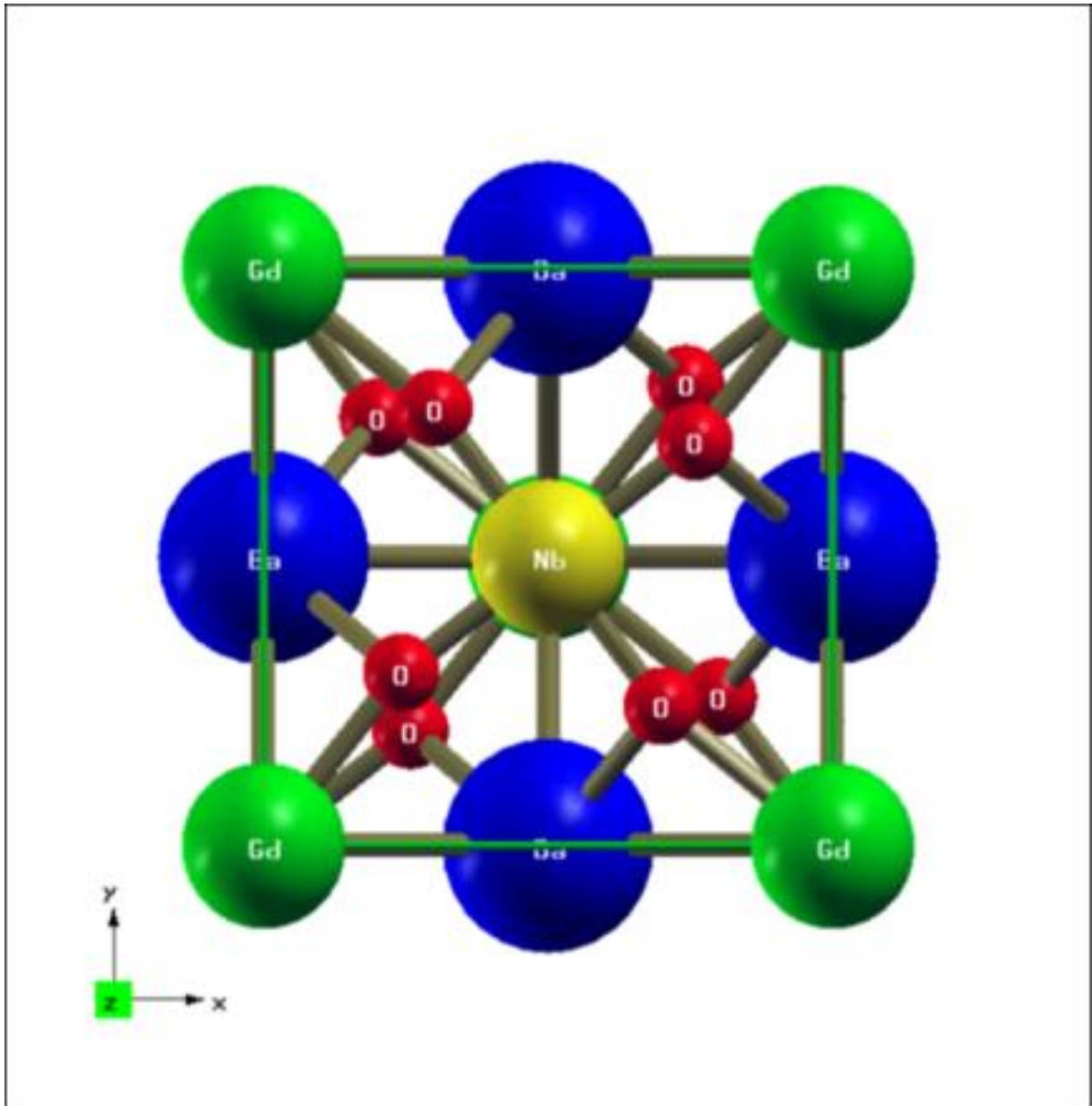
| S.G | Ba_2GdNbO_6 ($I4/m$, No.87) ^[77] | | | Ba_2GdNbO_6 ($Fm-3m$, No.225) ^[78] | | | |
|---|--|------|-------|--|-----|-----|-----|
| | X | Y | Z | X | Y | Z | Z |
| $a(A)^\circ$ | 5.99856 | | | 8.4960 | | | |
| $b(A)^\circ$ | 5.99856 | | | 8.4960 | | | |
| $c(A)^\circ$ | 8.52004 | | | 8.4960 | | | |
| $\alpha^\circ/\beta^\circ/\gamma^\circ$ | 90 /90 /90 | | | 90 /90 /90 | | | |
| position | X | Y | Z | X | Y | Z | Z |
| Ba | 0 | 1/2 | 1/4 | 1/4 | 1/4 | 1/4 | 1/4 |
| Gd | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Nb | 0 | 0 | 1/2 | 1/2 | 0 | 0 | 0 |
| O(1) | 0 | 0 | 0.269 | (x=0.2652) | 0 | 0 | 0 |
| O(2) | x=0.242 | 0.30 | 0 | | 0 | 0 | 0 |

Nous avons montré seulement la structure double perovskite avec distorsion octaédrique de Ba_2GdNbO_6 , où la figure (3.1a) nous montre cette structure. Les sites de Gd et Nb forment un double tétragonal centré sur le corps(BCT), avec décalage l'un pour l'autre sur l'axe (z)

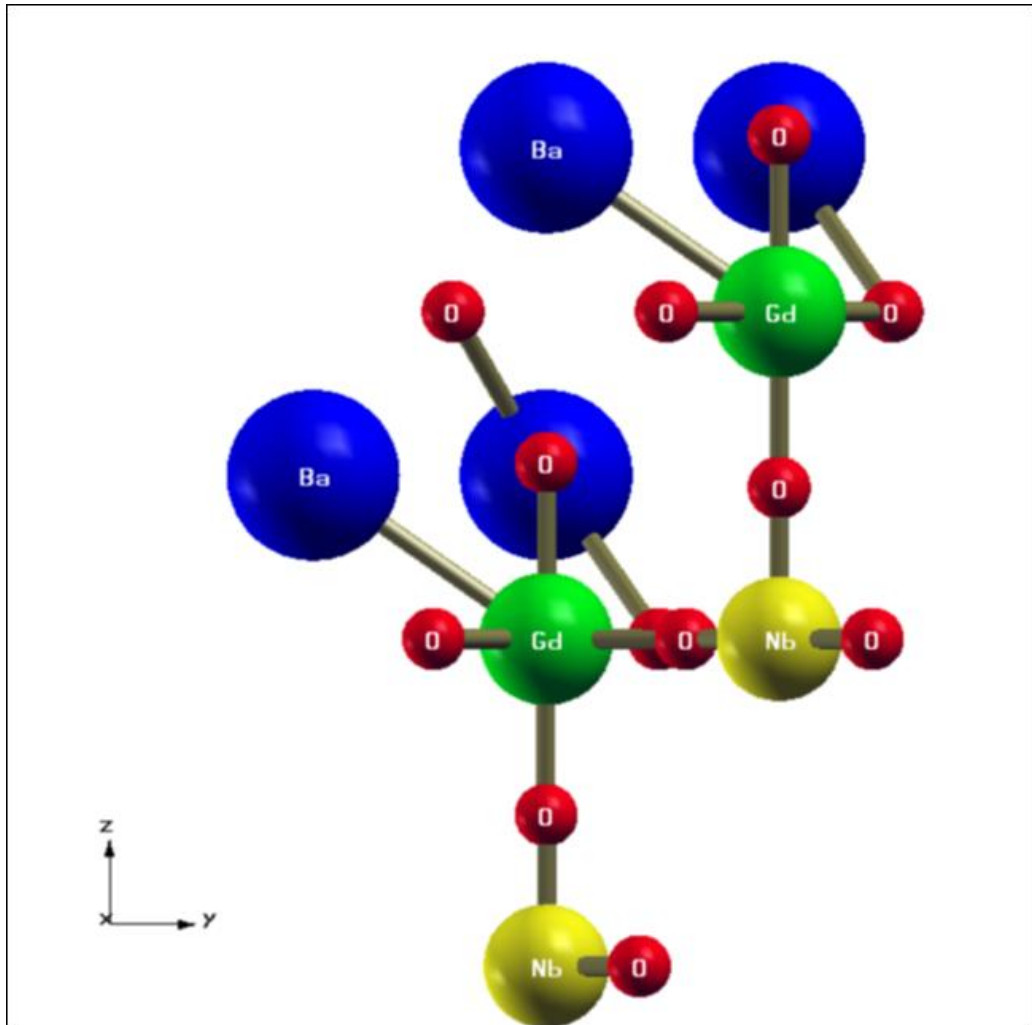
par distance $(c/2)$ en laissant un vide pour une couche intermédiaire d'atome Ba parallèlement à eux, à une hauteur de $(c/4)$ et $(3c/4)$. Les six atomes d'oxygène entourant les sites de Gd et Nb fournissent un environnement octaédrique, qui peut être décrite comme une chaîne de l'octaédrique d'oxygène légèrement incliné autour des quatre axes principaux $[001]_P$ -axe (système d'inclinaison $(a^0a^0c^-)$, où l'angle de basculement (rotation des octaédres) est d'environ $\varphi_T = 6,60$ degrés voir Fig (3.1b). Par l'intermédiaire de la Fig (3.1c) obtenus par translation en asymétrique, on peut voir deux unités de formule Ba_2GdNbO_6 ($Z = 2$) pour le corps tétragonal centré (BCT), où les positions de Wyckoff sont : Ba à 4(d), Gd à 2(a), Nb à 2(b), O1 à 4(e) et O2 à 8(h).



Fig(3.1a):Structure Cristalline avec inclinaison octaédrique de Ba_2GdNbO_6 , ou la constante de réseau a été prise à la valeur expérimentale.



Fig(3.1b): La cellule unitaire conventionnelle projetée sur le plan (xy), montre un angle de basculement d'environ 6,60 (deg) autour de l'axe (z).



Fig(3.1c):Asymétrique translationnel de la cellule unitaire conventionnelle, montre les positions de Wyckoff et sept (7) longueurs de liaisons.

Pour la double pérovskite Ba_2SmNbO_6 dans le groupe d'espace ($Fm-3m$, No .225), les positions atomiques en l'absence de phénomène de distorsion octaédrique sont listés dans le tableau (3.2), la constante du réseau expérimental $a = 8.5180(\text{Å})^\circ$ a été utilisée et les positions atomiques raffinées ont été prises comme Ba_2YNbO_6 , mais le paramètre interne est calculé à $(x = 0,26616)$ par le programme de min-position. Pour la deuxième symétrie dans le groupe d'espace ($P2/m$, No.10), les positions atomiques raffinées expérimentales et les constantes de réseau avec distorsion octaédriques [$a=6.0616(\text{Å}^\circ)$, $b=6.0318(\text{Å}^\circ)$, $c=8.5171(\text{Å}^\circ)$ et $(\alpha, \beta, \gamma) = (90, 90.155, 90)$] ont été utilisés tableau (3.2).

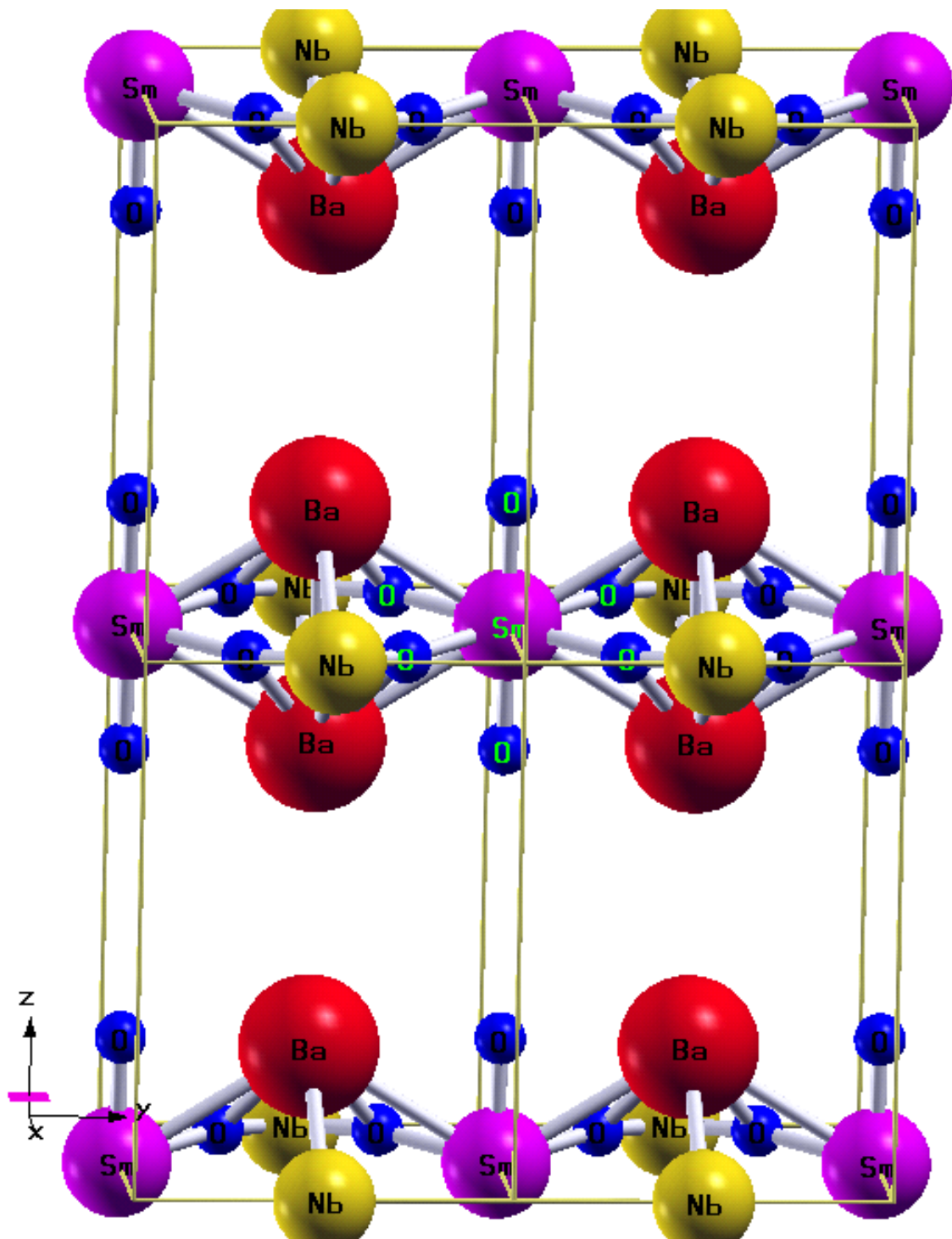
Nous avons montré seulement la structure double perovskite Ba_2SmNbO_6 avec distorsion octaédrique dans le groupe d'espace ($P2/m$, No.10), où la figure (3.2a) nous montre le site de l'atome lanthanide (Ln : Sm), les six atomes d'oxygène entourant le site Sm fournissent

un environnement octaédrique, par conséquent il est très clair que l'atome magnétique Sm entretient le site octaédrique (SmO_6) dans la structure monoclinique. De même la figure (3.2b) nous montre le site de l'atome Nb, il est clair que le site octaédrique (NbO_6) et totalement déformé ou bien totalement brisé, dans cette structure monoclinique le site octaédrique (NbO_6) est remplacé par d'autre site (NbO_4).

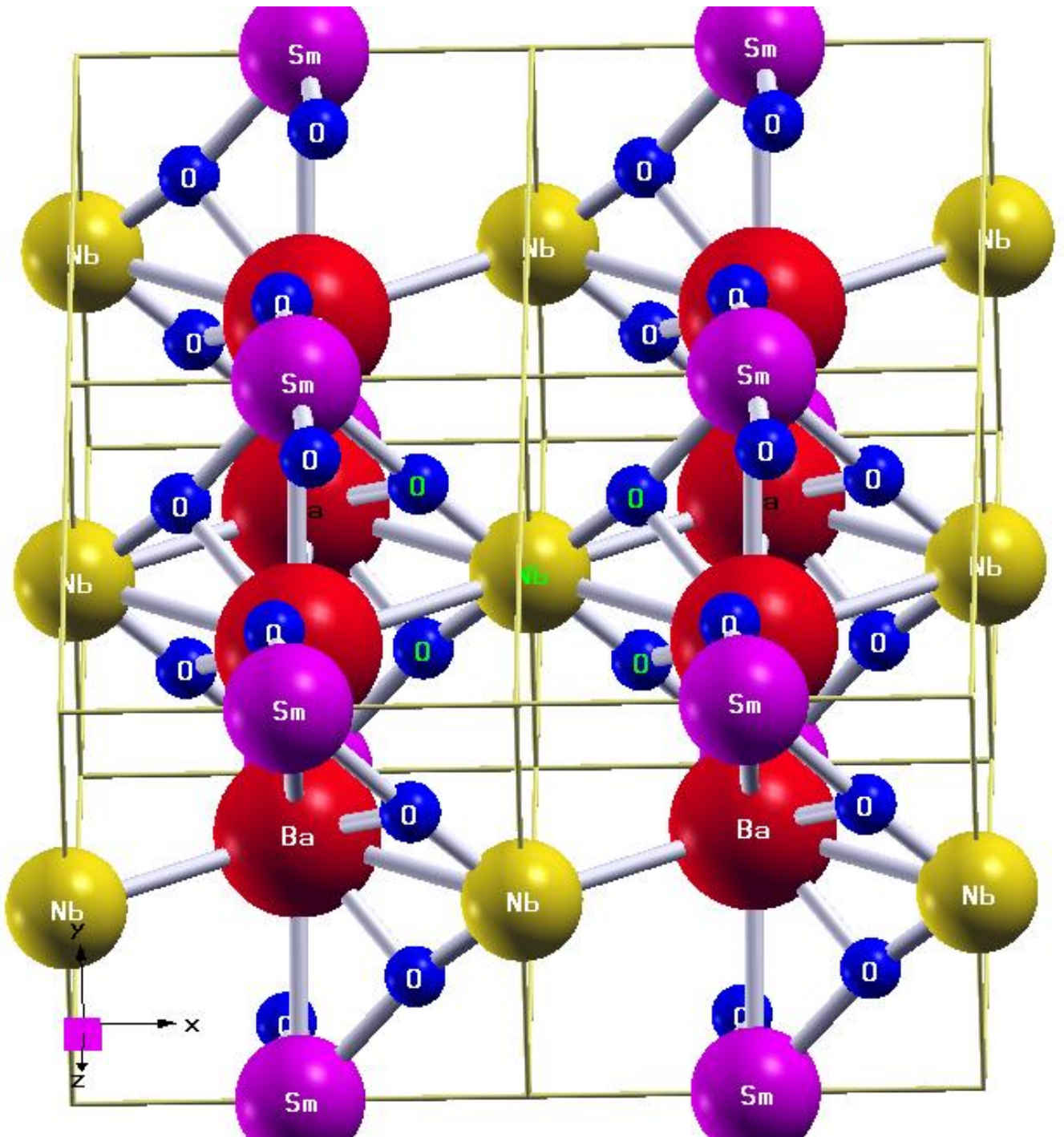
En conséquence, on peut dire que le phénomène de distorsion octaédrique devenir plus aigu quand en passant de la structure tétragonal ($I4/m$, No.87) ver la structure monoclinique ($P2/m$, No.10). Par l'intermédiaire de la Fig (3.2c) obtenus par translation en asymétrique, on peut voir une seule unité de formule $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ ($Z=1$) pour le corps monoclinique primitif (mP), où les positions de wycoff sont : Ba à 4(i), Sm à 2(c), Nb à 2(b), O1 à 4(i) et O2 à 8(j).

Tableau (3.2): Les positions atomiques raffinées expérimentales pour la double perovskite $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ en deux symétries. La structure avec distorsion octaédrique ($P2/m$, No.10) et la structure sans distorsion octaédrique ($Fm-3m$, No.225).

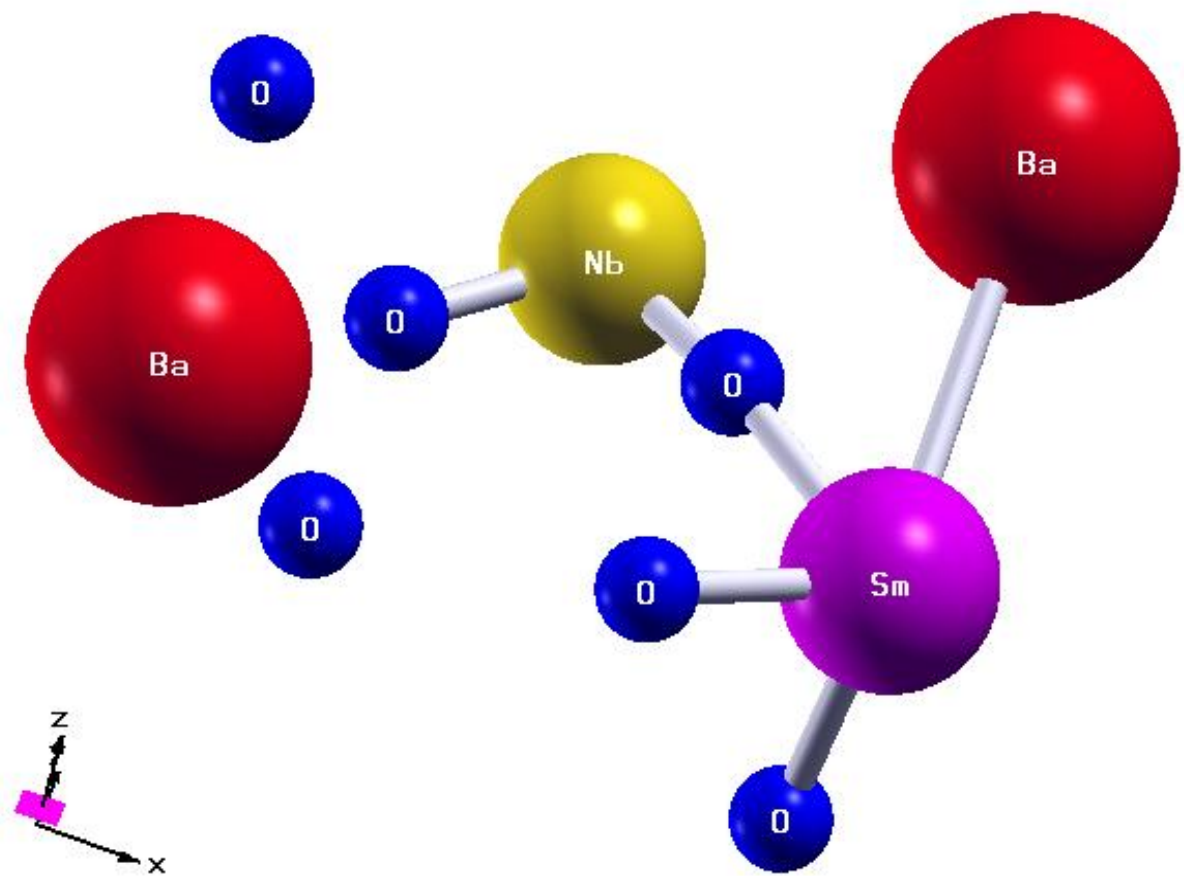
| S.G | Ba₂SmNbO₆ | | | Ba₂SmNbO₆ | | |
|--|--|----------|----------|--|----------|----------|
| | (P2/m, No.10) [77] | | | (Fm-3m, No.225) [78] | | |
| a(A)⁰ | 6.0616 | | | 8.5180 | | |
| b(A)⁰ | 6.0318 | | | 8.5180 | | |
| c(A)⁰ | 8.5171 | | | 8.5180 | | |
| α⁰/β⁰/γ⁰ | 90 / 90.155 / 90 | | | 90 / 90 / 90 | | |
| position | X | Y | Z | X | Y | Z |
| Ba | 0.49609 | 1/2 | 0.21502 | 1/4 | 1/4 | 1/4 |
| Sm | 1/2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Nb | 0 | 1/2 | 0 | 1/2 | 0 | 0 |
| O(1) | 0.53467 | 0 | 0.23593 | (x=0.26616) | 0 | 0 |
| O(2) | 0.24005 | 0.29035 | 0.02366 | | | |



Fig(3.2a): Structure Cristalline en présence de la phénomène de distorsion octaédrique pour Ba₂SmNbO₆ (P2/m, No.10), où le super-cell [122] montre le site octaédrique (SmO₆).



Fig(3.2b): Structure Cristalline en présence de la phénomène de distorsion octaédrique pour Ba₂SmNbO₆ (P2/m, No.10), où le super-cell [212] montre le site octaédrique (NbO₆) remplacé par le site (NbO₄).



Fig(3.2c): Asymétrique translationnel de la cellule unitaire conventionnelle, montre les positions de Wyckoff et sept (7) longueurs de liaisons.

3.1.2 Détails de calcul

Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW)^[79], telle que mise en œuvre dans le code WIEN2K. Pour le potentiel d'échange et de corrélation, on sait que l'approximation de gradient généralisé GGA- (Wu et Cohen)^[80] pourrait donner un résultat incorrect pour les systèmes des atomes (4f) (éléments de lanthanides), car les corrélations d'électrons étaient supposées être suffisamment décrites. Cependant, les calculs GGA peuvent être corrigés en utilisant une correction de corrélation forte appelée approximation semi-empirique GGA+U^[81]. Dans cette approximation, U et J représentent les paramètres de coulomb et d'échange respectivement, sur la base de la formulation de Dudarev et al, qui combine les deux paramètres U et J pour produire une efficace Coulomb répulsion $U_{\text{eff}} = U - J$ que nous appelons U dans les suivants ^[82-83].

Il est bien connu que pour les électrons (4f) de Gd (U = 6.7 eV et J = 0.7 eV) précédemment déterminé ^[84-85], mais pour le composé $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$, nous avons exploré le comportement du système pour U variant de 4,5 à 7 eV. Le calcul indique que la valeur U = 5.5 eV s'accorde très bien avec les résultats expérimentaux. La polarisation spin a été considérée. L'effet relativiste est pris en compte dans le style scalaire en raison de l'atome lourd de Gd. Nous avons défini les rayons des sphères de muffin-tin: (r_{Ba} , r_{Gd} , r_{Nb} , r_{O}) sont (2.30ua, 2.00ua, 2.00ua, 1.40ua). Le paramètre $R.K_{\text{max}}$ de coupure d'onde plane densité est réglé à 6 et 6.20 pour les deux symétries (Fm-3m) et (I4/m) respectivement. Nous avons utilisé 29 k-points pour (Fm-3m) et 76 k-points pour (I4/m) dans la première zone irréductible de Brillouin. Pour tous les calculs de structure électronique, nous avons réduit la grille de k-point Monkhorst-Pack dans la première zone irréductible de Brillouin à 240 k-points. Les configurations de valence électronique pour chaque espèce atomique sont: Ba($5s^2$, $5p^6$, $6s^2$), Gd($5s^2$, $5p^6$, $4f^7$, $5d^1$, $6s^2$), Nb($4s^2$, $4p^6$, $4d^4$, $5s^1$) et O($2s^2$, $2p^4$). Le programme QTL a été utilisé dans le calcul DOS pour apparaître la décomposition spectrale de l'atome de lanthanide Gd (4f). Les calculs auto-cohérents ne sont considérés comme convergents que lorsque l'intégration de la différence absolue de densité de charge et de spin par unité de

formule entre les boucles successives est inférieure à $0,0001|e|$, où (e) est la charge d'électrons. De plus, la stabilité est supérieure à $0,01\text{mRy}$ pour l'énergie totale par cellule.

Pour le deuxième composé $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ de la même manière, nous avons exploré le comportement du système pour U variant de 4 à 7 eV. Le calcul apparaît que la valeur $U = 4.75(\text{eV})$ s'accorde très bien avec la constante de réseau expérimentale. La polarisation spin a été considérée et l'effet relativiste est pris en compte dans le style scalaire à cause de l'atome lourd de Sm. Nous avons défini les rayon des sphères de muffin-tin: ($r_{\text{Ba}}, r_{\text{Sm}}, r_{\text{Nb}}, r_{\text{O}}$) sont : (2.78ua, 1.83ua, 1.43ua, 1.25ua) et (2.55ua, 2.10ua, 2.10ua, 1.45ua) pour (Fm-3m) et (P2/m) respectivement. Le paramètre $R.K_{\text{max}}$ de coupure d'onde plane densité est réglé à 5.6 et 6.7 pour les deux symétries (Fm-3m) et (P2/m) respectivement. Nous avons utilisé 56k-points et 36k-point dans la première zone irréductible de Brillouin pour les deux symétries (Fm-3m) et (P2/m) respectivement. Pour tous les calculs de structure électronique, nous avons redoublé la grille de k-points de Monkhorst-Pack dans la première zone irréductible de Brillouin à 84 k-points. Les configurations de valence électronique pour chaque espèce atomique étaient: Ba($5s^2, 5p^6, 6s^2$), Sm($5s^2, 5p^6, 4f^6, 6s^2$), Nb($4s^2, 4p^6, 4d^4, 5s^1$) et O($2s^2, 2p^4$). Les calculs auto-cohérents ne sont considérés comme convergents que lorsque l'intégration de la différence absolue de densité de charge et de spin par unité de formule entre les boucles successives est inférieure à $0,0001|e|$, où (e) est la charge d'électrons. De plus, la stabilité est supérieure à $0,01\text{mRy}$ pour l'énergie totale par cellule.

3.2 Les Propriétés Structurales

3.2.1 Introduction :

Dans un calcul (ab-initio), la détermination des propriétés structurales est une première étape très importante pour avoir plus d'information sur les propriétés du matériau à étudier du point de vue microscopique. Pour un cristal réel, des informations structurales très précises peuvent être obtenus par l'intermédiaire des expériences de diffraction de rayons-X et de neutrons. Plusieurs types de calcul ab-initia ont déjà montré que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures atomiques peut être calculée assez précisément par la GGA, il est devenu possible de calculer l'énergie totale d'un solide avec une très grande précision. Pour les deux composés Ba_2GdNbO_6 et Ba_2SmNbO_6 nous avons utilisé l'approximation du (GGA+U) pour deux symétries différentes [(Fm-3m, No.225), (I4/m, No.87)] et [(Fm-3m, No.225), (P2/m, No.10)] respectivement, afin de montrer l'effet du phénomène de distorsion octaédrique. Cela va nous permettre de trouver la phase plus stable de chaque matériau. Quand on applique la méthode de l'énergie totale à un solide afin d'obtenir la structure cristalline, la première tâche consiste à déterminer les propriétés d'équilibre statique : le paramètre de réseau (a_0), le module de compression (B) et sa dérivé (B'). Nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau "a" au voisinage du paramètre expérimental (a_{exp}), ensuite nous avons interpolé ces valeurs à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan^[86-87] donnée par:

$$E(V) = E_0 + \frac{1}{14703.6} \left\{ \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \right\} \quad (3.1)$$

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre, (B_0) et (B') sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

$$B_0 = (V \partial^2 E / \partial V^2)_{V_0} \quad (3.2)$$

3.2.2 L'optimisation structurale :

La stabilité structurale des composés Ba_2GdNbO_6 et Ba_2SmNbO_6 a été dérivée de la comparaison des deux énergies totales, de sorte que les énergies totales pour les deux symétries [(Fm-3m, No.225), (I4/m, No.87)] de Ba_2GdNbO_6 et [(Fm-3m, No.225), (P2/m, No.10)] de Ba_2SmNbO_6 , sont ajustées au moyen de l'équation d'état de Murnaghan. La structure d'optimisation est indiquant dans la figure (3.3) et figure (3.4). Les grandeurs structurales à l'équilibre à savoir, le paramètre du réseau (a_0), longueur des liaisons (d), densité (ρ), le module de compressibilité (B_0) et sa dérivée (B'), sont données dans les tableaux (3.3) et (3.4).

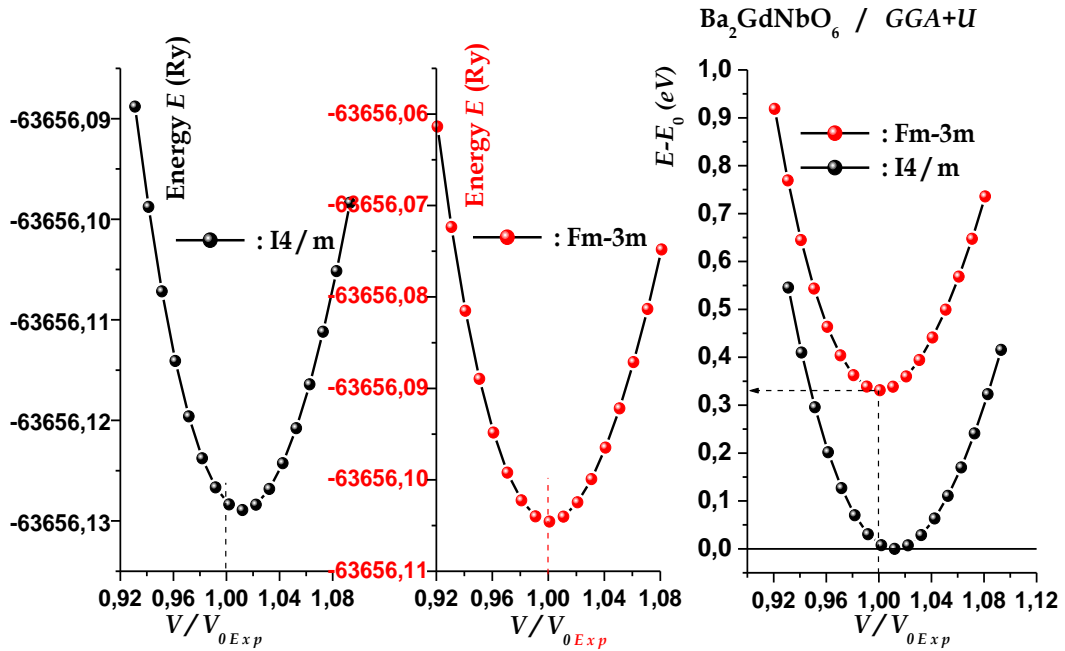


Fig (3.3). Les énergies totales en fonction du volume avec (c/a) valeur expérimentale fixe, obtenues en utilisant $GGA + U$ pour les deux symétries. Nous montrons également une courbe de comparaison où l'énergie minimale du graphique est choisie comme énergie de référence et elle est mise à zéro. La courbe est le résultat adapté à l'équation d'état de Murnaghan.

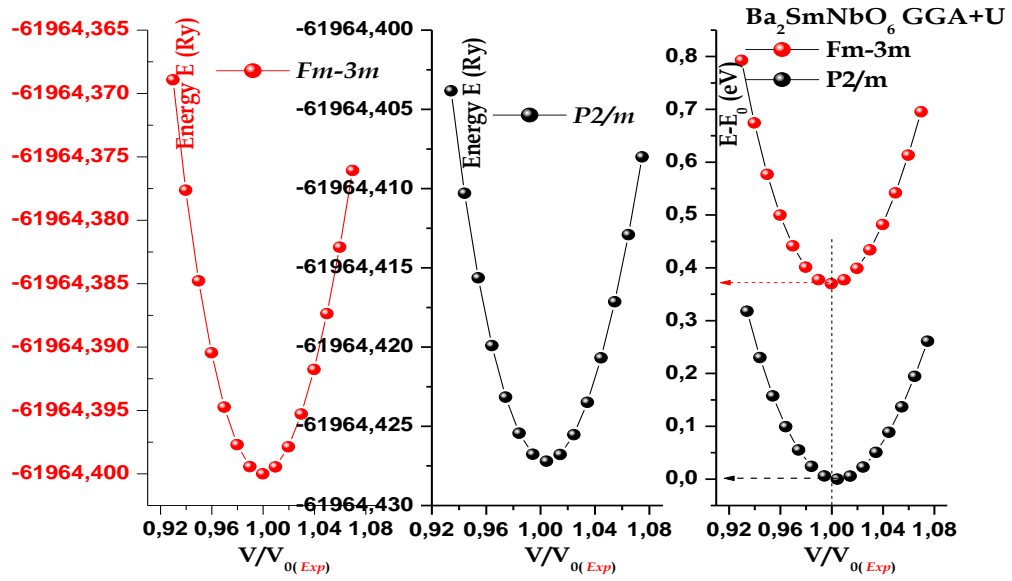


Fig (3.4). Les énergies totales en fonction du volume avec (c/a) valeur expérimentale fixe, obtenues en utilisant $GGA + U$ pour les deux symétries. Nous montrons également une courbe de comparaison où l'énergie minimale du graphique est choisie comme énergie de référence et elle est mise à zéro. La courbe est le résultat adapté à l'équation d'état de Murnaghan.

Tableau (3.3): La différence d'énergie totale pour les deux symétries (I4/m et Fm-3m) ΔE_{tot} (eV / fu), le paramètre de réseau a (Å) et c (Å), les longueurs de liaison d (Å), la densité ρ (g.cm⁻³), Le module de compression B_0 (GPa) et sa dérivée B' .

| Méthode | GGA+U | | Exp ^[77] | Exp ^[78] | Autre Travail ^[88] |
|-----------------------------------|---------|--------|---------------------|---------------------|-------------------------------|
| | I4/m | Fm-3m | I4/m | Fm-3m | |
| ΔE_{tot} (eV / fu) | 0.331 | | ----- | | |
| $a_0(\text{Å}) = b_0(\text{Å})$ | 6.02265 | 8.4984 | 5.99856 | 8.496 | |
| $c_0(\text{Å})$ | 8.55421 | | 8.52004 | | |
| $d_{\text{Gd-O}(1)}$ | 2.301 | 2.260 | 2.294 | 2.259 | |
| $d_{\text{Gd-O}(2)}$ | 2.321 | ----- | 2.316 | ----- | |
| $d_{\text{Nb-O}(1)}$ | 1.976 | 1.988 | 1.966 | 1.987 | |
| $d_{\text{Nb-O}(2)}$ | 1.966 | ----- | 1.955 | ----- | |
| $d_{\text{Ba-O}(1)}$ | 3.0157 | 3.007 | 3.0038 | 3.006 | |
| $d_{\text{Ba-O}(2)}$ | 2.854 | ----- | 2.843 | ----- | |
| $d_{\text{Ba-O}(2)}$ | 3.202 | ----- | 3.189 | ----- | |
| $\rho(\text{g.cm}^{-3})$ | 6.643 | 6.717 | 6.724 | 6.723 | 6.73 |
| $B_0(\text{GPa})$ | 152 | 157 | | | |
| B' | 4.6 | 5.9 | | | |

Tableau (3.4): La différence d'énergie totale pour les deux symétries (I4/m et Fm-3m) ΔE_{tot} (eV / fu), le paramètre de réseau a (Å) et c (Å), les longueurs de liaison d (Å), la densité ρ (g.cm⁻³), Le module de compression B_0 (GPa) et sa dérivée B' .

| Méthode | GGA+U | | Exp ^[77] | Exp ^[78] | Autre Travail ^[88] |
|-----------------------------------|-----------------|-------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|
| | Groupe D'espace | P2/m | Fm-3m | P2/m | |
| ΔE_{tot} (eV / fu) | | 0.37 | | ----- | |
| a_0 (Å) | | 6.0706 | 8.5173 | 6.0616 | 8.518 |
| b_0 (Å) | | 6.0404 | 8.5173 | 6.0318 | 8.518 |
| c_0 (Å) | | 8.5292 | 8.5173 | 8.5171 | 8.518 |
| $d_{\text{Sm-O}(1)}$ | | 2.3649 | 2.2671 | 2.3647 | 2.2672 |
| $d_{\text{Sm-O}(2)}$ | | 2.0202 | ----- | 2.0200 | ----- |
| $d_{\text{Nb-O}(1)}$ | | 1.9382 | 1.9918 | 1.9380 | 1.9919 |
| $d_{\text{Nb-O}(2)}$ | | 1.9394 | ----- | 1.9392 | ----- |
| $d_{\text{Ba-O}(1)}$ | | 2.5798 | 3.0147 | 2.5795 | 3.0150 |
| -- | | 2.8819 | ----- | 2.8815 | ----- |
| -- | | 3.3046 | ----- | 3.3043 | ----- |
| $d_{\text{Ba-O}(2)}$ | | 2.4437 | ----- | 2.4433 | ----- |
| -- | | 2.5305 | ----- | 2.5301 | ----- |
| -- | | 2.6354 | ----- | 2.6350 | ----- |
| -- | | 3.2826 | ----- | 3.2823 | ----- |
| ρ (g.cm ⁻³) | | 3.260 | 6.600 | 3.273 | 6.598 |
| B_0 (GPa) | | 60 | 156 | | |
| B' | | 3.2 | 4.6 | | |

Pour le première composée Ba_2GdNbO_6 , l'ordre des énergies a révélé qu'un système de symétrie (I4/m, No 87) possède la plus faible énergie (état fondamental) que le système de symétrie (Fm-3m, No.225). Grâce à ce résultat, on peut dire que le phénomène de distorsion octaédrique contribue à la stabilité de ces matériaux. La quantité d'énergie totale nécessaire pour la disparition du phénomène de distorsion octaédrique est d'environ 0,331 (eV). De plus, cette petite quantité d'énergie suggère que ces substances sont sensibles à leur stabilité, car les influences externes peuvent rendre ces matériaux oscillant entre les deux symétries. L'optimisation de constante de réseau pour l'état fondamental est d'environ $a = 6.02265$ (Å°), ce qui est en accord avec la valeur expérimentale 5.99856 (Å°) d'environ 0,4% avec (c/a) valeur expérimentale fixe. Pour la structure cubique de symétrie (Fm-3m, No.225), nos calculs s'appliquent aux résultats de l'expérience. La figure (3.1c), nous permettent de calculer sept (7) longueurs de liaison (2(Gd-O), 2(N-O) et 3(Ba-O)) ce qui est en accord avec les résultats de l'expérience voir tableau.1. D'autre part, les longueurs de liaison optimisées sont 1.966 (Å°) (plan ab) et 1.976 (Å°) (axe c) pour les liaisons Nb-O et 2.321(Å°) (plan ab) et 2.301(Å°) (axe c) pour les liaisons Gd-O. Les deux distances axiales Nb-O(1) sont légèrement plus grandes que les quatre distances Nb-O(2) équatoriales, mais les deux distances axiales Gd-O(1) sont légèrement inférieures aux quatre distances équatoriales Gd-O2 qui montrent que la distorsion structurale (Jahn-Teller) existe dans NbO_6 et GdO_6 avec vide axial et vide équatorial respectivement. De plus, le calcul montre que ces distorsions sont interconnectées (pas aléatoire) entre les deux sites octaédriques NbO_6 et GdO_6 par le rapport $\Delta d_{(Gd-O)} = 2.\Delta d_{(Nb-O)}$. Le module de compression $B_0 = (V \partial^2 E / \partial V^2)_{V_0}$ (qui représente la capacité de Ba_2GdNbO_6 à résister aux variations de volume sous l'effet d'un compresseur sur tous les côtés) est d'environ 152 (GPa) et 157 (GPa) pour les deux symétries (I4/m, No.87) et (Fm-3m, No.225) respectivement. Ces résultats montrent que le composé Ba_2GdNbO_6 à l'état fondamental (I4/m) a une compressibilité élevée (facilité de compression) avec un faible module de dérivation que la symétrie (Fm-3m, no.225). Notez que cette valeur est proche de la valeur de l'acier en fer (alliage de fer Fe et autres éléments, principalement carbone C) à environ de 160 (GPa). Nous voyons également que l'état fondamental (I4/m) de Ba_2GdNbO_6 a une structure de faible densité est d'environ 6.643 (g /

cm³), inférieure que la symétrie (Fm-3m, no.225) à environ de 6.6717 (g / cm³), ce résultat signifie que le phénomène de distorsion octaédrique ajoute un peu de vide dans la structure.

Pour le deuxième composé Ba₂SmNbO₆, la stabilité structurelle a été dérivée de la comparaison des énergies totales, par conséquent les énergies totales pour les deux symétries [(Fm-3m, No.225), (P2/m, No.10)] sont ajustées au moyen de l'équation d'état de Murnaghan. Dans la figure (3.4), nous avons illustrés la structure d'optimisation de la double pérovskite Ba₂SmNbO₆. L'ordre des énergies a révélé qu'un système de symétrie (P2/m, No 10) possède la plus faible énergie (état fondamental) que le système de symétrie (Fm-3m, No.225). Grâce à ce résultat, on peut dire que le phénomène de distorsion octaédrique (le site octaédrique NbO₆ est totalement brisé et remplacé par d'autre site NbO₄) contribue à la stabilité de ces matériaux et la quantité d'énergie totale nécessaire pour la disparition du phénomène de distorsion octaédrique est d'environ 0,37 (eV). L'optimisation de constante de réseau pour l'état fondamental est d'environ a = 6.0706 (Å) et b=6.0404(Å), ce qui est en accord avec les valeurs de l'expérience a_{exp}= 6.0616(Å) d'environ 0,148% et b_{exp}=6.0318(Å) d'environ 0,143% avec (c/a)_{exp} et (c/b)_{exp} des valeur fixe. Pour la structure cubique de symétrie (Fm-3m, No.225), nos calculs s'appliquent aux résultats de l'expérience. La figure (3.2c) nous permettent de calculer onze (11) longueurs de liaison [Sm-O(1) et Sm-O(2) , Nb-O(1) et Nb-O(2), 3Ba-O(1) et 4Ba-O(2)] ce qui est en accord avec les résultats de l'expérience voir tableau (3.3). Les deux distances axiales Sm-O(1) sont légèrement plus grandes que les quatre distances équatoriales Sm-O(2) qui montrent que la distorsion structurelle (Jahn-Teller) existe dans le site magnétique SmO₆ avec vide équatorial. Le module de compression B₀ = (V ∂²E/ ∂V²)_{V₀} (qui représente la capacité de Ba₂SmNbO₆ à résister aux variations de volume sous l'effet d'une compresseur sur tous les côtés) est d'environ 60 (GPa) et 156 (GPa) pour les deux symétries (P2/m, No.10) et (Fm-3m, No.225) respectivement. Ces résultats (la grande déférence) montrent que le composé Ba₂SmNbO₆ à l'état fondamental (P2/m) a une compressibilité triée élevée (facilité de compression). Nous voyons également que l'état fondamental (P2/m) de Ba₂SmNbO₆ a une structure de triée faible densité est d'environ 3.26 (g / cm³), inférieure que la symétrie (Fm-3m, no.225) à

environ de 6.60 (g / cm³), ce résultat signifie que le phénomène de distorsion octaédrique ajoute un grande vide dans la structure monoclinique.

3.3 Les Propriétés magnétiques et électroniques

3.3.1 Introduction :

Le magnétisme est inséparable de la mécanique quantique, car un système purement classique en équilibre thermique ne peut avoir de moment magnétique, même dans un champ magnétique. Le moment magnétique d'un atome libre a trois origines principales [89]:

- Le spin dont sont affectés les électrons.
- Leur moment cinétique orbital par rapport au noyau.
- La variation du moment orbital créée par l'application du champ magnétique.

L'aimantation \mathbf{M} est par définition, le moment magnétique par unité de volume. La susceptibilité magnétique par unité de volume est définie par :

$$\chi = \mu_0 \mathbf{M} / \mathbf{B} \quad (3.3)$$

Où :

\mathbf{B} : est l'intensité du champ magnétique macroscopique.

Les substances de susceptibilité magnétique négatives sont appelées diamagnétiques, et celles qui sont positives sont appelées paramagnétiques.

3.3.2 Théorie Quantique du paramagnétisme:

Le moment magnétique d'un atome ou d'un ion dans l'espace libre est donné par la formule :

$$\vec{\mu} = g \cdot \mu_B \cdot \vec{j} \quad (3.4)$$

Où :

g : Facteur de décomposition spectrale.

μ_B : Le magnéton de Bohr, défini par $e \cdot \hbar / 2 \cdot m$

\vec{j} : Le moment cinétique total.

Pour un atome libre ayant un moment cinétique orbital, le facteur gest donné par l'équation de Landé ^[90] :

$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.5)$$

Pour un spin électronique, $L = 0$ d'où : $J = S$ alors : $g = 2$

Le moment magnétique de spin sera :

$$\vec{\mu} = g \cdot \mu_B \cdot \vec{S} \quad (3.6)$$

Dans l'état d'énergie minimale le moment magnétique est parallèle au champ magnétique. Placé dans un champ magnétique un atome de nombre quantique de moment cinétique(J), l'aimantation est donné par ^[91]:

$$M = N \cdot g \cdot J \cdot \mu_B \cdot B_J(x) \quad (3.7)$$

Où:

$B_J(x)$: est la fonction de Brillouin donné par :

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (3.8)$$

$$\text{tel que : } x = g \cdot J \cdot \mu_B \cdot \frac{B}{k_B T}$$

Dans le cas de champs de faible intensité, le développement limité de cette fonction sera :

$$x \ll 1 \text{ D'où: } \coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} \quad (3.9)$$

La susceptibilité est déduite de (1) et (2) par :

$$\chi = \mu_0 \frac{M}{B} = \mu_0 \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B \cdot T} = \frac{C}{T} \quad (3.10)$$

Où : (C) représente la constante de curie défini par

$$C = \mu_0 \frac{NP^2\mu_B^2}{3k_B} \quad (3.11)$$

P : représente le nombre effectif de magnétons paramagnétique défini par :

$$P = g[J(J + 1)]^{1/2} \quad (3.12)$$

3.3.3 Règles de HUND:

Les règles de HUND établissent que lorsqu'ils appartiennent à la même couche, les électrons occupent les orbitales d'une façon telle que l'état fondamental caractérisé par les règles suivants ^[92] :

- La valeur du spin total S est le maximum autorisé par le principe d'exclusion.
- La valeur du moment cinétique orbital L est le maximum compatible avec cette valeur de S.
- La valeur du moment cinétique total J est égale à |L - S| quand la couche n'est pas encore remplie à moitié, et à |L + S| quand la couche est plus qu'à moitié remplie.

Exemple : Si la couche est juste à demi pleine, l'application de la première règle donne : L=0 D'où J=S.

3.3.4 Point de Curie :

Soit une substance paramagnétique ayant une concentration de (N) ions de spin (S), s'il existe une interaction interne qui tend à aligner, parallèlement entre eux les moments magnétique, nous avons un corps ferromagnétique.

Admettons l'existence d'une telle interaction et appelons-la champ d'échange, peut être considéré comme l'équivalent d'un champ magnétique B_E . Dans l'approximation du champ moyen, nous supposons que chaque atome magnétique est soumis à un champ proportionnel à l'aimantation :

$$B_E = \lambda. M \quad (3.13)$$

Où : λ est une constante, indépendante de la température.

Soit χ_P est la susceptibilité paramagnétique donnée par :

$$\mu_0 M = \chi_P \cdot (B_a + B_E) \quad (3.14)$$

La susceptibilité paramagnétique χ_P est donnée par la loi de Curie

$$\chi_P = \frac{C}{T} \quad (3.15)$$

D'après (3.17), (3.18) et (3.19) la susceptibilité χ sera :

$$\chi = \mu_0 \frac{M}{B_a} = \frac{C}{T - C \cdot \lambda} \quad (3.16)$$

tel que :

$T_C = C \cdot \lambda$: constant représente la température de Curie^[93].

La température de Curie (T_C) sépare entre la phase paramagnétique désordonnée (moment magnétique nul) pour ($T > T_C$), et la phase ferromagnétique ordonnée (moment magnétique non nul) pour ($T < T_C$),

La figure (3.5) nous montre les différentes phases.

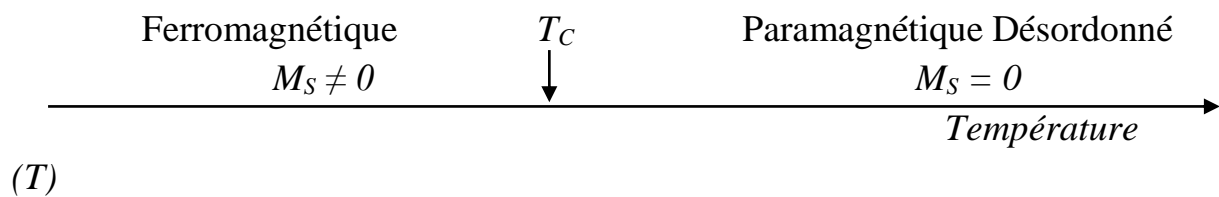


Figure (3.5) : La température de Curie T_C sépare la phase paramagnétique et la phase ferromagnétique.

3.3.5 Résultat et discussion

I. Magnétisme

Un corps ferromagnétique a un moment magnétique spontané (M_S), c'est-à-dire un moment magnétique non nul même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Les valeurs de S , L et J pour les ions concernés nos matériaux sont calculés dans le tableau (3.8), par l'application de la règle de HUND.

Si le signe de l'interaction favorise l'orientation parallèle des moments magnétiques de spin et d'orbite, le moment magnétique total est plus grand que celui du spin seul, d'une façon générale on a trois cas :

$g > 2$: quand la couche est plus qu'à moitié remplie.

$g = 2$: quand la couche est à moitié remplie.

$g < 2$: quand la couche est moins qu'à moitié remplie.

Le moment magnétique spontané à zéro absolu $M_S(0)$, est donné sous la forme ^[91] :

$$M_S(0) = N \cdot n_B \cdot \mu_B \quad (3.17)$$

Où :

N : Le nombre d'atome ou molécules du composé par unité de volume.

n_B : Le nombre effectif de magnétons de Bohr.

μ_B : Le magnéton de Bohr.

Nous avons calculé les nombres de magnétons effectifs pour Ba^{+2} , Nb^{+5} , O^{-2} et Gd^{+3} , Sm^{+3} des terres rares, appartenant à Ba_2GdNbO_6 , Ba_2SmNbO_6 est comparées avec les valeurs expérimentales dans le tableau (3.5).

Tableau (3.5): Les valeurs des moments cinétiques Spin (S), Orbital (L), Total (J), les nombres effectifs de magnétons par amagnétique théorique et expérimental e pour Ba⁺², Gd⁺³, Sm⁺³, Nb⁺⁵ et O⁻², calculées par la règle de HUND.

| Ion | Configuration externes | S | L | J | P _{cal} =2[S(S+1)] ^{1/2} | P _{cal} =g[J(J+1)] ^{1/2} | P _{exp} [94] |
|------------------|---|--------|---|--------|--|--|-----------------------|
| Ba ⁺² | 5s ² , 5p ⁶ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | --- |
| Gd ⁺³ | 5s ² , 5p ⁶ , 4f ⁷ | 7(1/2) | 0 | 7(1/2) | 7.94 | 7.94 | 8.00 |
| Sm ⁺³ | 5s ² , 5p ⁶ , 4f ⁵ | 5(1/2) | 5 | 5/2 | 5.91 | 0.84 | 1.5 |
| Nb ⁺⁵ | 4s ² , 4p ⁶ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | --- |
| O ⁻² | 2s ² , 2p ⁶ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | --- |

avec la relation s'accordent assez bien couche est juste à demi moment orbital et le moment spin seul. L'écart entre magnétons ceux calculés de cette marqué pour l'ion ion il faut considérer états supérieurs du les intervalles entre les multiplet ne sont pas compares à (k_B.T). La responsable du

Les valeurs calculé P_{cal}=2[S(S+1)]^{1/2} pour Gd⁺³ quand la pleine où le n'intervenait pas, magnétique dû au les nombres de expérimentaux et façon est assez Sm⁺³. Pour cette l'influence des multiplet (L-S), car états successifs du très grands couche 4f est

paramagnétisme dans les ions des terres rares, en tant que couche profonde de l'ion, intérieure aux couches 5s et 5p.

Les moments magnétiques partiels local pour les atomes (Ba, Gd, Sm, Nb, O), le moment magnétique total, ont été obtenues en utilisant l'approximation GGA + U et le tableau (3.5), pour les composés [$\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ avec deux symétries (I4/m, No.87) et (Fm-3m, No.225)] et [$\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ avec deux symétries (P2/m, No.10) et (Fm-3m, No.225)] à l'état fondamental où le phénomène de distorsion octaédrique contribue à la stabilité et à l'absence de phénomène de distorsion octaédrique. Selon les résultats listés dans les tableaux (3.6) et (3.7) nous obtenons l'accord complet entre les deux méthodes sauf la légère différence pour les atomes Gd et Sm.

Pour le composé $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$, il est très clair que le site octaédrique de l'atome magnétique (Gd) a perdu d'environ 3.33% de sa valeur idéale $7(\mu_B)$ pour chaque symétrie, la raison est due à l'hybridation et un peu de spin-orbite effet ($S=J$), cette hybridation créer un faible moment magnétique pour l'autres atomes, par exemple les site d'oxygène O(1) et O(2) prendre la même valeur $0.005(\mu_B)$, mais au contraire pour le site Nb. On peut observer aussi selon les résultats que tous les moments magnétiques sont positifs, donc le composé $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ favorise l'arrangement ferromagnétique des spins.

De la même manière pour le deuxième composé $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$, il est très clair que le site octaédrique de l'atome magnétique (Sm) a perdu d'environ 3.5% de sa valeur idéale $5(\mu_B)$ pour chaque symétrie, la cause est due à l'hybridation et la forte présence du spin-orbite effet ($S \neq J$), le magnétisme observé dans d'autres atomes est due par l'hybridation, par exemple le site d'oxygène axiale O(1) est de $m_{\text{O}(1)} = -0.3(\mu_B)$, mais le site O(2) est de zéro magnétisme. Même remarque pour le site Nb. On peut observer aussi selon les résultats que le moment magnétique total est réduire de $5(\mu_B)$ à $3(\mu_B)$ à cause d'un ferrimagnétique arrangement des spins (moment magnétique alterner positive et négatif).

Tableau (3.6): Moments magnétiques partiels local (m_{Ba} , m_{Gd} , m_{Nb} et m_O). Moment magnétique total M_{tot} (μ_B). Obtenus avec l'approximation GGA+U et la théorie quantique du paramagnétisme.

| Paramètre | Nos résultats GGA+U | | Théorie Quantique Du Paramagnétisme |
|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| | Distorsion Octaédrique | Aucune Distorsion Octaédrique | |
| | (I4 /m, No.87) | (Fm-3m, No.225) | |
| | Ba ₂ GdNbO ₆ | Ba ₂ GdNbO ₆ | |
| $m_{Ba}(\mu_B)$ | 0.00093 | 0.0090 | 0 |
| $m_{Gd}(\mu_B)$ | 6.76701 | 6.7586 | 7 |
| $m_{Nb}(\mu_B)$ | 0.00618 | 0.0100 | 0 |
| $m_{O(1)}(\mu_B)$ | 0.00584 | 0.0053 | 0 |
| $m_{O(2)}(\mu_B)$ | 0.00520 | ----- | 0 |
| $M_{tot}(\mu_B)$ | 7 | 7 | 7 |

Tableau (3.7): Moments magnétiques partiels local (m_{Ba} , m_{Sm} , m_{Nb} et m_O). Moment magnétique total M_{tot} (μ_B). Obtenus avec l'approximation GGA+U et la théorie quantique du paramagnétisme.

| Paramètre | Nos résultats GGA+U | | Théorie Quantique Du Paramagnétisme |
|-----------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| | Distorsion Octaédrique | Aucune Distorsion Octaédrique | |
| | (P2/m, No.10) | (Fm-3m, No.225) | |
| | Ba ₂ SmNbO ₆ | Ba ₂ SmNbO ₆ | |
| | | | Ba ₂ SmNbO ₆ |

| | | | |
|-----------------------------------|----------|---------|---|
| $m_{\text{Ba}}(\mu_{\text{B}})$ | -0.00729 | 0.003 | 0 |
| $m_{\text{Sm}}(\mu_{\text{B}})$ | 4.65556 | 4.825 | 5 |
| $m_{\text{Nb}}(\mu_{\text{B}})$ | -0.38893 | 0.007 | 0 |
| $m_{\text{O}(1)}(\mu_{\text{B}})$ | -0.30125 | - 0.023 | 0 |
| $m_{\text{O}(2)}(\mu_{\text{B}})$ | 0.00594 | ----- | 0 |
| $M_{\text{tot}}(\mu_{\text{B}})$ | 3 | 5 | 5 |

II. La structure de bande :

La théorie des états électroniques permet de bien comprendre les propriétés chimiques et physiques des matériaux à l'état solide. L'étude des matériaux dépend principalement du comportement des électrons. L'état de population électronique ou la structure de bande et la densité électronique représente un paramètre fondamental pour caractériser les propriétés électroniques des matériaux. Dans ce travail, nous suggérons d'étudier les propriétés électroniques pour les deux composés ($\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$) à l'absence de phénomène de distorsion octaédrique, où la structure cristalline correspond la symétrie (Fm-3m, No 225) seulement. Parce que les moyens disponibles ne permettent pas d'étude la phase monoclinique pour $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ (calcul triée lourd nécessite une super calculatrice). Afin de donner une meilleure description de la structure électronique pour les doubles perovskites $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ dans la phase de base (cubique idéale), nous avons effectué un calcul GGA+U, qui prend en compte la corrélation électronique entre les électrons Gd(4f) et Sm(4f) seulement.

Pour le première composée $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$, la Fig (3.6) nous montre la structure de bande calculée le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Il est clair que $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ montre un comportement d'un semi-conducteur, où le haut des bandes de valence (majoritaire et minoritaire) se rapproche du niveau de Fermi avec un écart d'excitation nulle (zero spin-flip gap). Aussi la Fig (3.6a) montre que le maximum de bandes de valence se trouve au point Γ tandis que le minimum de bandes de conduction se trouve au point X pour

les spin majoritaire et par conséquent le composé $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ est un matériel de type qui possèdent un gap indirect d'environ $E_g=2.9(\text{eV})$ selon la direction (up) haut. Ce résultat suggère que $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ est inapproprié pour les applications d'émetteurs de lumière (interaction lumière-matière). L'agitation thermique à température ambiante, rend les atomes dans un état de vibration mécanique constant, ce qui conduit à secouer plusieurs électrons de valence qui deviennent des électrons libres. En conséquence, le intrinsèque semi-conducteur (pur $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$) a une conductivité intrinsèque très faible où le rapport $E_g/(k_B.T)=113.8$ prend une grande valeur à température ambiante $T = 300 (\text{K})$ et k_B symbolise à Boltzmann constante.

De la même manière pour le deuxième composée $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ à l'absence de phénomène de distorsion octaédrique, la figure (3.7) nous montre la structure de bande calculée le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Il est clair que les électrons à spin majoritaire Fig(3.7a) sont métalliques en raison d'un fort chevauchement proche du niveau de Fermi, alors qu'il existe un matériau de type qui possèdent un gap direct d'environ $E_g = 3,333(\text{eV})$ au point X autour du niveau de Fermi dans les bandes pour les électrons de spin minoritaire Fig(3.7b). Le bas des bandes de conduction de spin minoritaire se situe à $+1,562(\text{eV})$ et le sommet des bandes de valence de spin minoritaire à $-1,772(\text{eV})$. Par conséquent, l'écart d'énergie minimal pour une excitation par (spin-flip) est de $1,772(\text{eV})$. Cet écart spin-flip non nul montre que le $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ est un HM-FM.

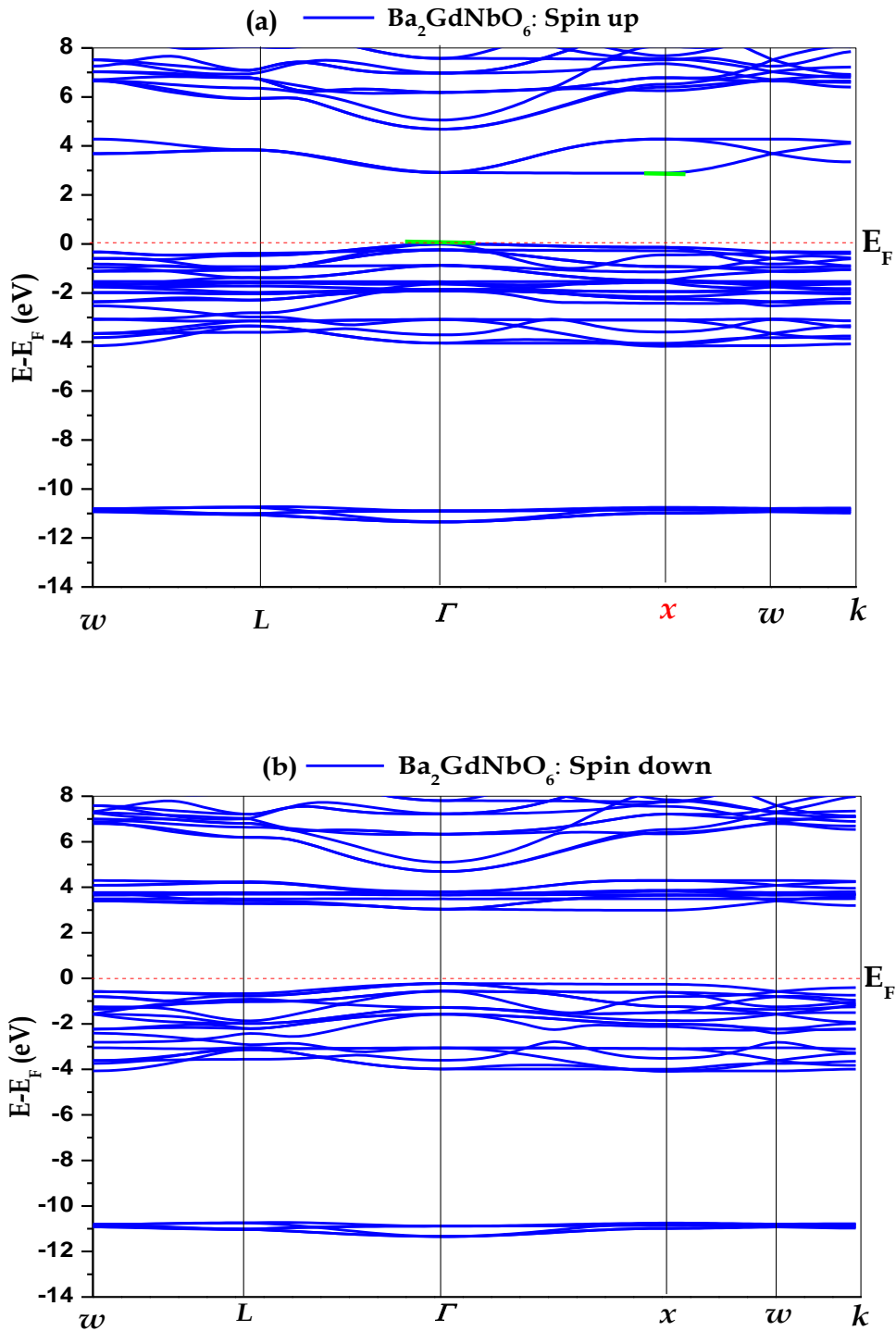
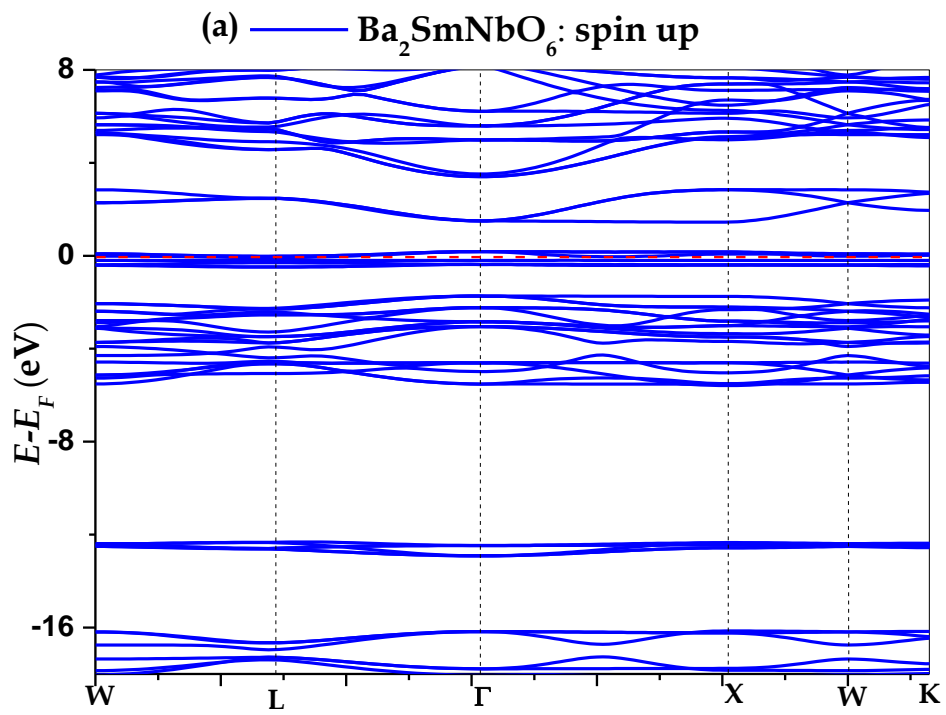


Figure 3.6: Structure de bande de la double perovskite $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ où le phénomène de distorsion octaédrique ne contribue pas à la stabilité, dans la symétrie (Fm-3m, No 225), calculé avec GGA + U pour $U = 5.5(\text{eV})$: (a) pour les états de spin majoritaire et (b) pour les états de spin minoritaire. La ligne pointillée horizontale indique que le niveau d'énergie de Fermi E_F est mis à zéro.



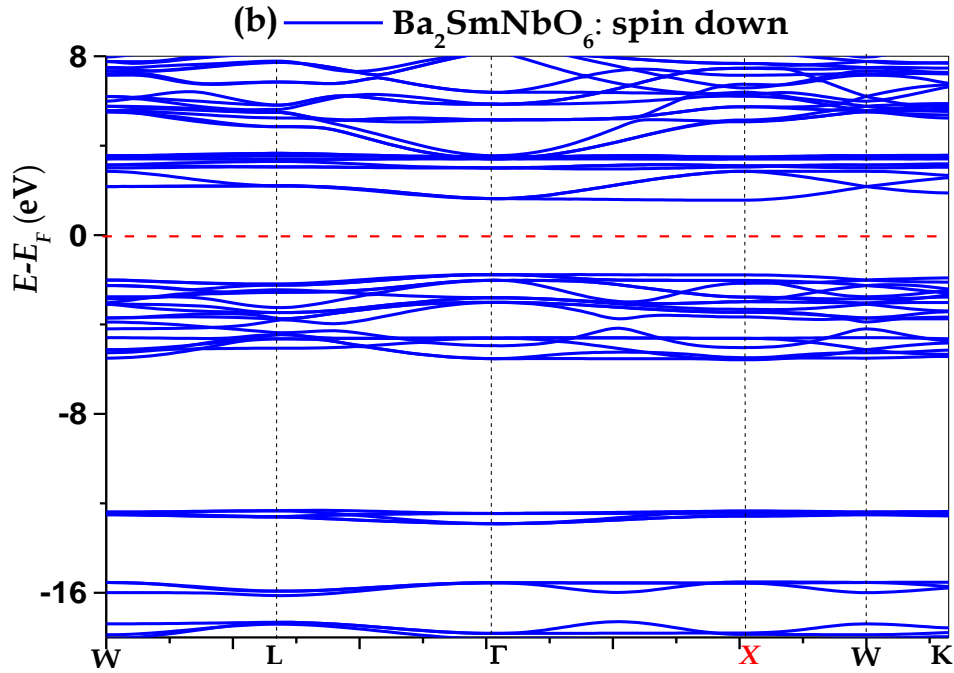


Figure 3.7: Structure de bande de la double perovskite $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ à l'absence de phénomène de distorsion octaédrique dans la symétrie (Fm-3m, No 225), calculé avec GGA + U pour $U = 4.75(\text{eV})$: (a) pour les états de spin majoritaire et (b) pour les états de spin minoritaire. La ligne pointillée horizontale indique que le niveau d'énergie de Fermi E_F est mis à zéro.

III. Densité d'états électroniques :

Les propriétés électroniques des matériaux à l'état solide, sont souvent liées à leurs structures électroniques, c'est-à-dire à la distribution des électrons dans les sous-couches (s, p, d et f) éventuellement selon les matériaux, de part et d'autre du niveau de Fermi (E_F). En raison de la difficulté de calculer dans la phase monoclinique et tétragonal (calcul très lourd) , nous avons calculé la densité d'états électroniques pour $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ dans la phase de base cubique idéale où le phénomène de distorsion octaédrique ne contribue pas à la stabilité avec une symétrie (Fm-3m, No 225) seulement comme échantillon des autres composés de la famille BaLnNbO_6 .

L'effet relativiste est pris en compte dans le style scalaire en raison de l'atome lourd de (Gd et Sm), qui est important pour le calcul de la densité d'états

électroniques (DOS) des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétique, en employant la méthode (FP-LAPW) et en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par la GGA-(Wu et Cohen) au l'approximation semi-empirique GGA+U a été utilisé. La densité d'état de ces composés peut être calculée par la méthode du tétraèdre ^[95-96], qui nécessite un grand nombre de points dans la zone de Brillouin. Pour cette raison, dans tous les calculs de la structure électronique, nous avons réduit la grille de k-point Monkhorst-Pack dans la première zone irréductible de Brillouin à 240 k-points et 84 k-points pour Ba₂GdNbO₆ et Ba₂SmNbO₆ respectivement. Les configurations de valence électronique utilisé pour chaque espèce atomique sont: Ba(5s², 5p⁶, 6s²), Gd(5s², 5p⁶, 4f⁷, 5d¹, 6s²), Sm(5s², 5p⁶, 4f⁶, 6s²), Nb(4s², 4 p⁶, 4d⁴, 5s¹) et O(2s², 2p⁴). Le programme QTL a été utilisé dans le calcul DOS pour apparaître la décomposition spectrale de l'atome de lanthanide Gd(4f) et Sm(4f).

Pour le première composée Ba₂GdNbO₆, les calculs de la densité d'états total TDOS et partiel PDOS projetés sur les orbitales O(2p), Nb(4d), Gd(5p, 4f) et Ba(4p) sont illustré dans la Fig (3.8) et (3.9). Dans tous les calculs du DOS l'énergie est comptée à partir de l'énergie de Fermi. Nous pouvons voir que l'état de Ba(4p) dominé à l'énergie la plus basse entre -11.37 (eV) et -10.72 (eV). Dans la zone ci-dessous, au voisinage du niveau de Fermi dans la gamme de 4.135(eV), il existe une forte hybridation entre [Gd(4f), O(2p) et Nb(4d)]. Cette hybridation a entraîné un désaccord notable d'environ 3,448% entre le moment magnétique partiel local dans la sphère muffin-étain pour le site B(Gd) 6,7586(μB) et la valeur ionique idéale du moment magnétique local 7(μB). De plus, cette hybridation induit un petit moment magnétique sur les sites Ba, Nb et O de Ba₂GdNbO₆ qui sont respectivement de 0,009(μB), 0,01(μB) et 0,0053(μB). Puis que tous les moments magnétiques sont positifs, cela suggère un ordre de spin

ferromagnétique ou bien un double couplage ferromagnétique entre (Gd, O) et (Nb, O). Selon la théorie de Hund's, l'extrême sous-coquille la plus externe pour l'ion Gd^{3+} est exactement à moitié rempli par sept (7) électrons, où le moment angulaire de rotation S total pour tous les électrons est $S = J = 7/2$ et la multiplicité est égale à $2J + 1 = 8$. Comme le montre la figure (3.10), nous avons constaté que la GGA+U sépare entre huit (8) états Gd occupés (4f) et huit (8) états inoccupés d'environ 3,08(eV). Les états occupés de Gd(4f) ne formaient que deux pics sont très importants selon la direction (up) haut au-dessous du niveau de Fermi, qui s'étend selon le rapport quantique (U_{Ocu}/U) $\approx 7/10$, cette zone est dominée par les états $f_{7/2}$ qui sont totalement occupés par sept (7) électrons correspondent au moment magnétique positif. On peut voir aussi que la plus grande occupation située dans l'orbitale hybride [Gd(A₂), Gd(T₂), Gd(T₁), O(p)] à -1.549(eV) loin du niveau de Fermi. Alors que les états inoccupés de Gd(4f) sont formés deux pics étroits selon la direction bas (down) des états $f_{(7/2)}$ qui s'étend selon le rapport quantique (U_{Uno}/U) $\approx 3/10$ au-dessus du niveau de Fermi dans la bande de conduction profonde (CB). Ces résultats suggèrent que l'état de valence ionique correspondant du gadolinium dans le composé Ba_2GdNbO_6 est devenue Gd^{3+} , où l'état de spin élevé étant ($4f^{7\uparrow}, S = 7/2$), nous concluons que la base inférieure niveau d'énergie est ${}^8S_{(7/2)\uparrow}^{[97]}$. Aussi ce résultat implique que le demi-rempli ici Gd($4f^7$) est responsable du comportement des semi-conducteurs. La formule moléculaire de Ba_2GdNbO_6 dans la symétrie de l'état base (Fm-3m, no.225) est ($Ba_2^{2+}Gd^{3+}Nb^{5+}O_6^{2-}$).

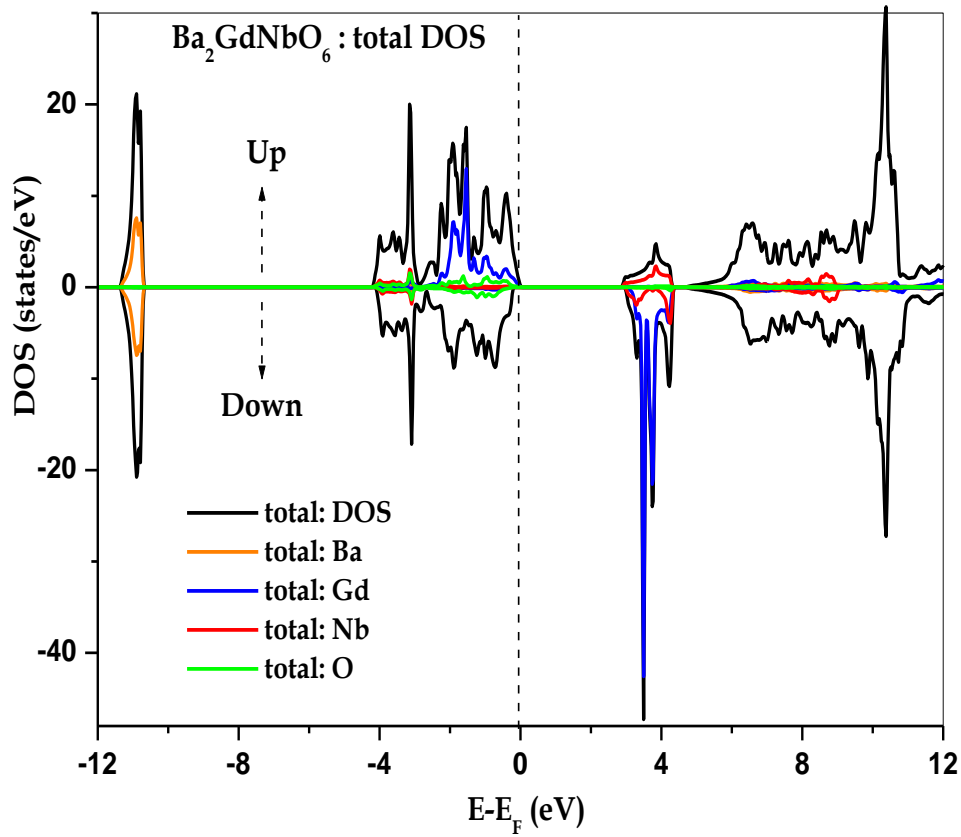


Fig (3.8). Densité d'états résolue par spin DOS, en (états / eV) par unité de formule de double perovskite Ba₂GdNbO₆, calculé avec GGA + U où le phénomène de distorsion octaédrique ne contribue pas à la stabilité à U = 5.5 (eV). La ligne noire est le TDOS, et les lignes de couleurs se réfèrent au TDOS projeté dans les sphères atomiques de Ba, Gd, Nb et O.

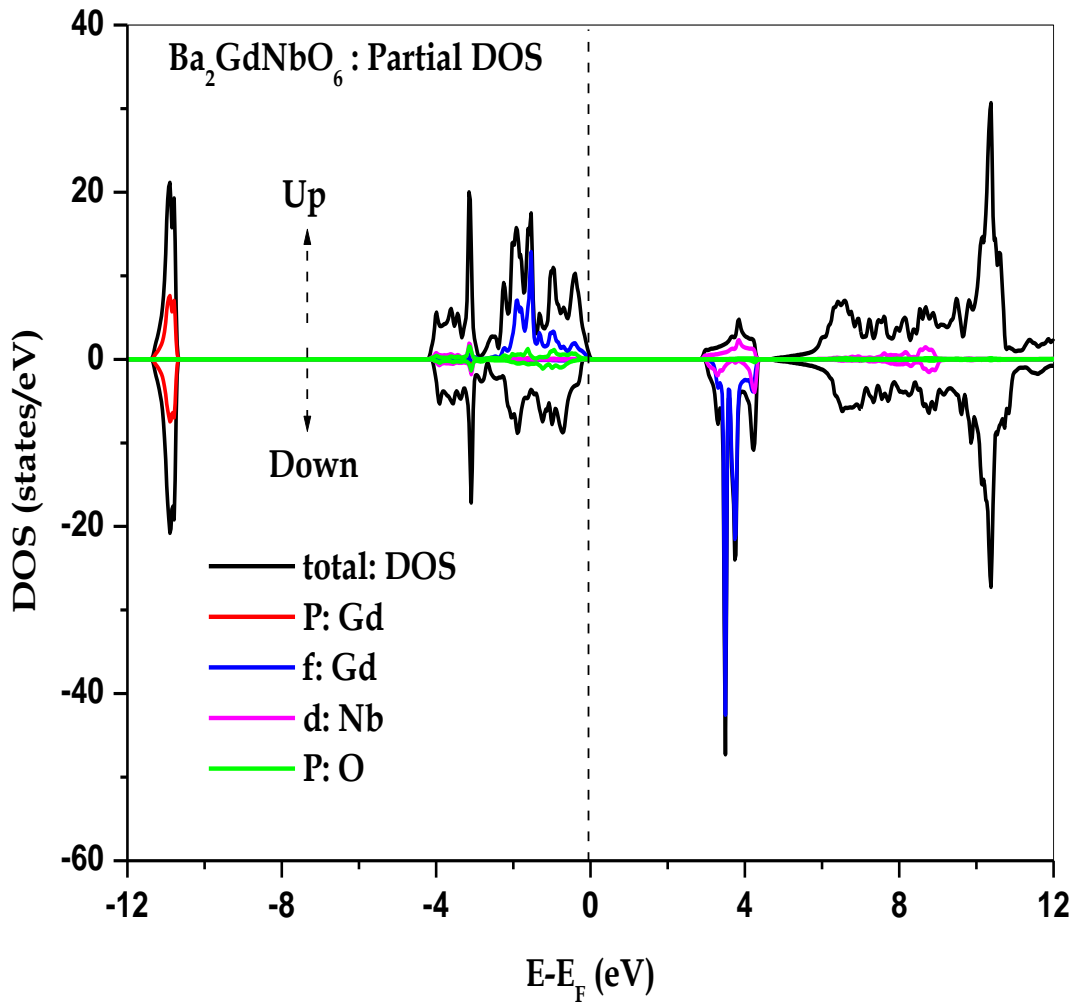


Fig (3.9). Densité d'états résolue par spin DOS, en (états / eV) par unité de formule de double perovskite Ba₂GdNbO₆, calculé avec GGA + U où le phénomène de distorsion octaédrique ne contribue pas à la stabilité à U = 5.5 (eV). La ligne noire est le TDOS, et les lignes de couleurs se réfèrent au PDOS projeté dans les sphères atomiques de Ba, Gd, Nb et O.

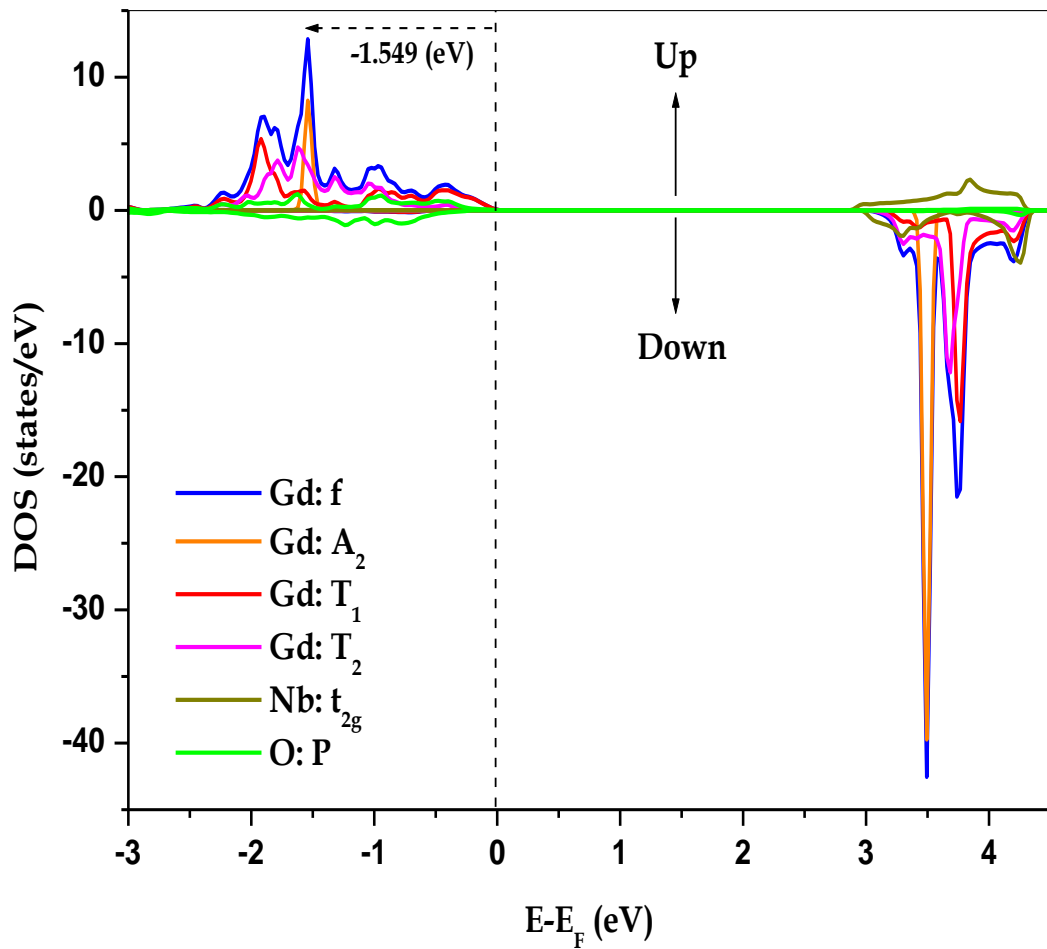
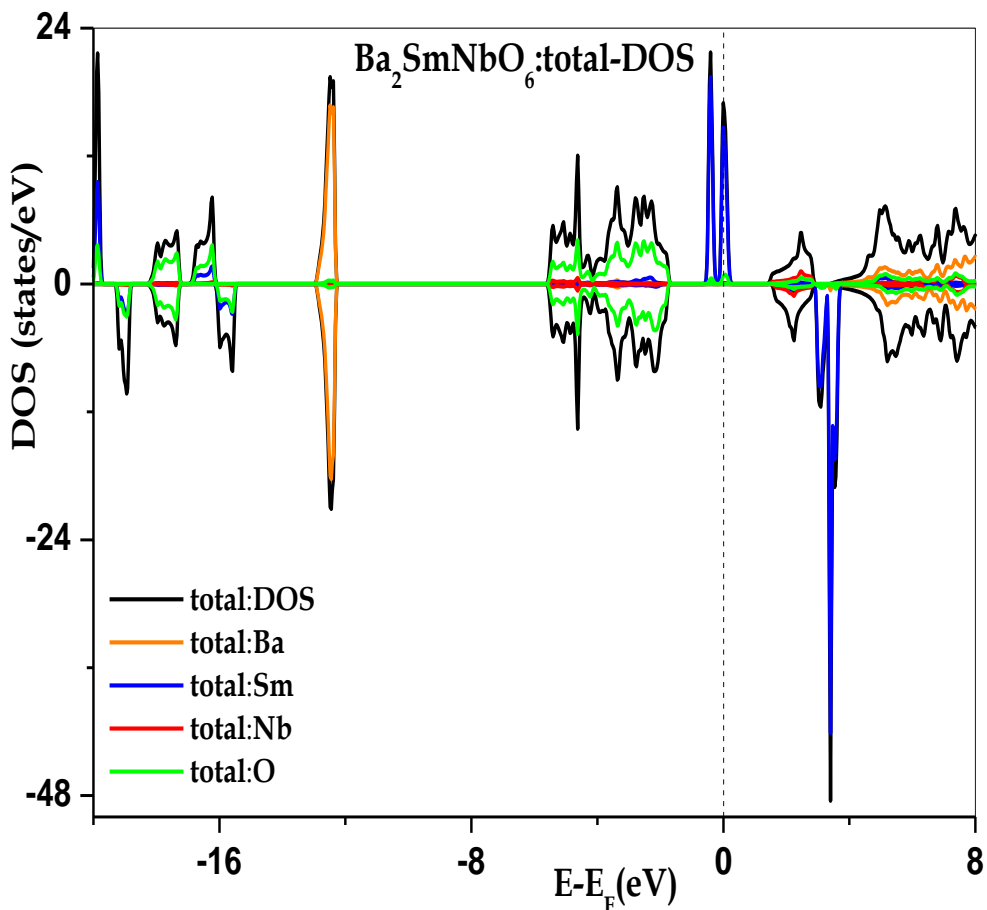


Fig (3.10). Densité d'états partielle (PDOS) projeté dans les sphères atomiques de Gd (4f), Nb(t_{2g}) et O(2P) au voisinage du niveau de fermi E_F qui correspond à l'énergie nulle, montrent la décomposition spectrale. Calculé par GGA + U à $U = 5.5$ (eV) pris en charge par le programme QTL pour où le phénomène de distorsion octaédrique ne contribue pas à la stabilité.

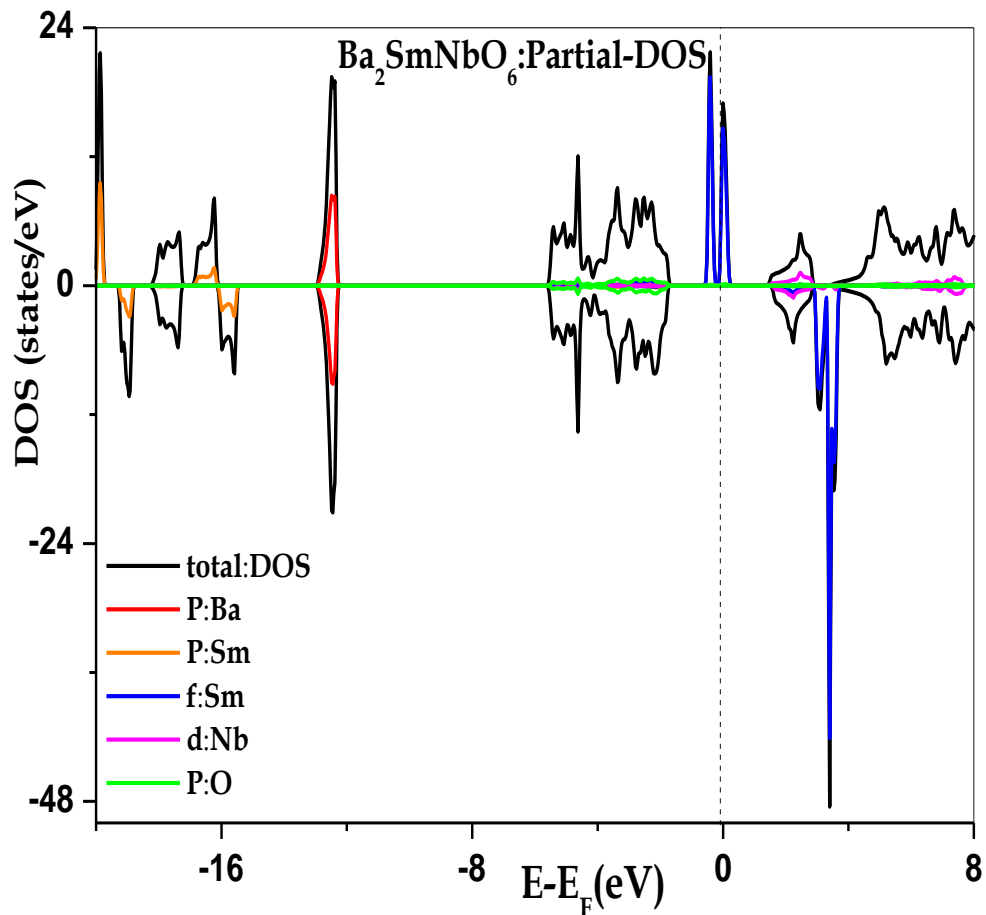
Pour le deuxième composée $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ afin de clarifier le calcul de la densité d'état électroniques. La densité d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) calculée projetée sur les orbitales O(2p), Sm(5p, 4f), Nb(4d) et Ba(4p) sont présentés dans les Fig(3.11), Fig(3.12) et Fig(3.13). Dans tous les figures DOS, l'énergie est comptée à partir de l'énergie de Fermi, nous pouvons voir que l'état Sm(5p) dominé à l'énergie la plus basse à -20,02 (eV) et -15,5(eV), où la bande de -12.93(eV) à -12.27(eV) est principalement occupé par les états Ba(4p). La bande s'étendant de -5,54(eV) à -1,72(eV) composée principalement d'états O(2p) s'hybridait avec beaucoup moins d'électrons dominants Nb(4d) et Sm(4f). Il est intéressant de noter que l'état fondamental du $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ a une nature ferromagnétique demi-métallique (FM-HM), parce que le total DOS (lignes noires) du canal de direction haut (up-spin) chevauche fortement le niveau de Fermi Fig(3.11), tandis que le canal de la direction bas (down-spin) forme un écart d'environ 3,333(eV) autour du niveau de Fermi voir Fig(3.11), résultant en une polarisation complète (100%) des porteurs de charge, utilisable dans les dispositifs magnéto-électroniques et de spin-tronique. Comme illustré dans Fig(3.12) et Fig(3.13), nous avons trouvé que le GGA+U sépare six (6) états Sm (4f) occupés et huit (8) états inoccupés d'environ 2,67(eV). Les états (f) occupés forment deux pics étroits dans la bande ascendante au niveau de Fermi, qui vont de -0,56(eV) à 0,25(eV). Le couplage spin-orbite contribue de manière significative à la division des états d'environ 0,4(eV). Les deux pics au voisinage du niveau de Fermi sont dominés par les états $f_{5/2}$ complètement occupés par cinq (5) électrons, tandis que les états (f) inoccupés sont formés par des états $f_{7/2}$ étroits de l'ordre de 0,83(eV) au-dessus du niveau de Fermi dans la bande de conduction profonde (CB), et le moment magnétique de 5(μB) (provient principalement de l'ion Sm^{3+} uniquement) dû à la couche 4f demi-remplie. Les états de valence

ionique correspondants du samarium dans le composé $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ devienne $\text{Sm}^{3+}(4f^{5\uparrow})$, où le niveau d'énergie le plus bas est ${}^6\text{H}_{(5/2)\uparrow}$. Ce résultat implique que le partiellement rempli ici $\text{Sm}(4f^5)$ est responsable de demi-métal propriété. La formule moléculaire de $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ dans l'état fondamental est $(\text{Ba}_2^{2+}\text{Sm}^{3+}\text{Nb}^{5+}\text{O}_6^{2-})$.

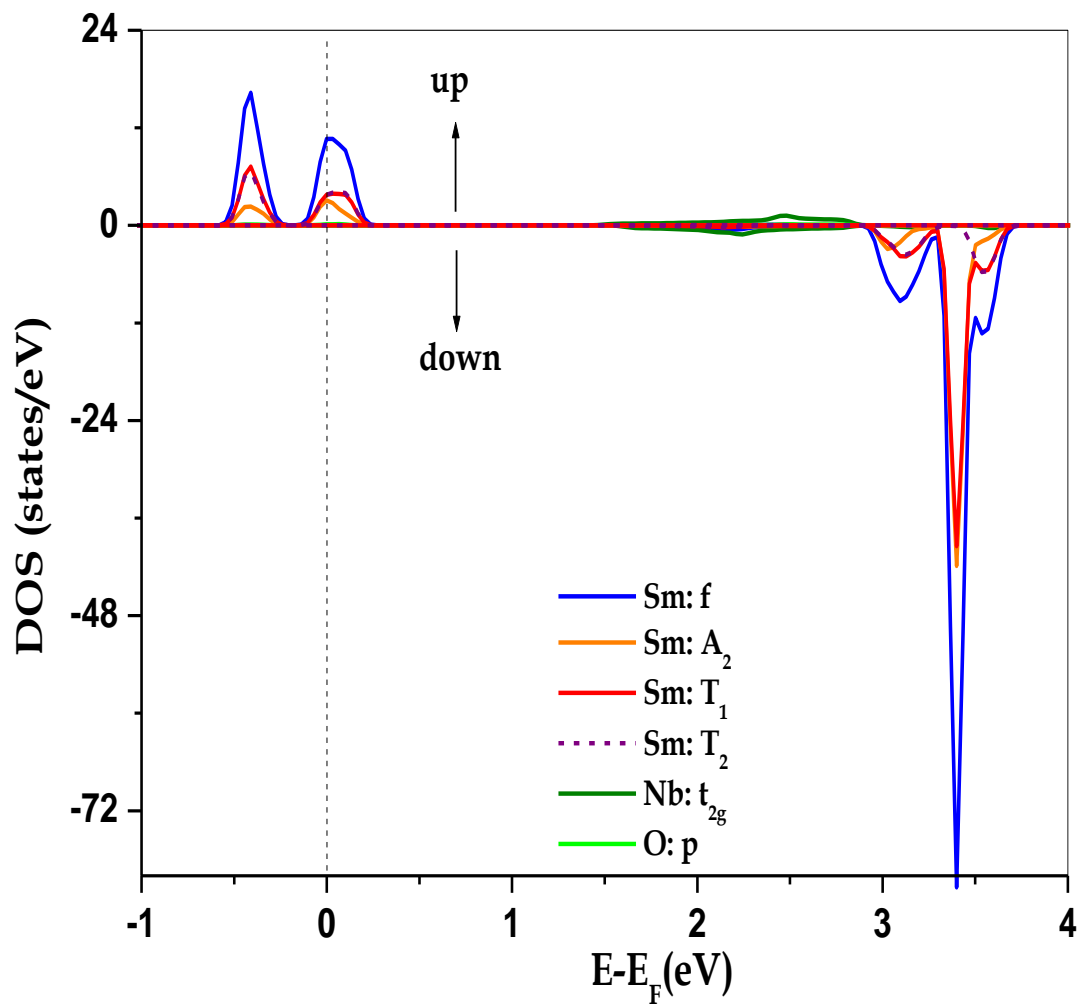


Fig(3.11). Densité d'états résolue par spin DOS, en états/(eV) par unité de formule de double perovskite $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$, calculé avec GGA + U où le phénomène de distorsion octaédrique

ne contribue pas à la stabilité à $U = 4.75(\text{eV})$. La ligne noire est le TDOS, et les lignes de couleurs se réfèrent au TDOS projeté dans les sphères atomiques de Ba, Sm, Nb et O.



Fig(3.12) Densité d'états résolue par spin DOS, en états/(eV) par unité de formule de double perovskite Ba₂SmNbO₆, calculé avec GGA + U où le phénomène de distorsion octaédrique ne contribue pas à la stabilité à $U = 4.75(\text{eV})$. La ligne noire est le TDOS, et les lignes de couleurs se réfèrent au PDOS des états Ba(p), Sm(p), Sm(f), Nb(d) et O(p).



Fig(3.13): Partielle densité d'état projetée dans les sphères atomiques de Sm(4f), Nb(t_{2g}) et O(p) au voisinage du niveau de Fermi E_F qui correspond à l'énergie nulle. Calculé par le programme QTL pour apparaît la décomposition spectrale où le phénomène de distorsion octaédrique ne contribue pas à la stabilité.

3.4 Les propriétés élastiques :

3.4.1 Introduction :

L'étude des propriétés élastiques d'un cristal considéré non comme un réseau périodique d'atomes, mais comme un milieu continu homogène. Cette approximation est assez valable pour des vibrations élastiques de longueur d'onde (λ) supérieure à 10^{-6} (cm), c'est-à-dire pour des fréquences inférieure à 10^{-11} (Hz). On ne peut pas obtenir, actuellement, des fréquences plus élevées par des moyens électroniques.

Le domaine de fréquence où l'approximation continue est valable, est d'un grand intérêt en physique du solide. On utilise des ondes Ultrasonores pour mesurer les constantes d'élasticité et pour étudier les défauts du réseau, la structure électronique des métaux et la supraconductibilité. Les idées physiques de base sont simples : On utilise la loi de HOOKE et la deuxième LOI DE NEWTON.

La loi de HOOKE établit que dans un solide élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte. La loi s'applique seulement aux faibles déformations. On dit que l'on se trouve dans un [domaine non linéaire], lorsque les déformations sont si élevées que la loi de Hooke n'est plus satisfaite [98].

3.4.2 Déformation élastique :

- On caractérise les déformations par leurs composantes :

$$e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{xy}, e_{yz}, e_{zx}.$$

- Les petites différences entre les constantes d'élasticité isothermes et adiabatiques sont souvent négligeables à la température ambiante et en dessous.
- Soit trois vecteurs orthogonaux $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ de longueur unité soient liés au solide non déformé. Après une petite déformation uniforme du solide, les axes ont changé d'orientation et de longueur.

Les nouveaux axes exprimés en fonction des anciens par :

$$\begin{cases} \vec{x}' = (1 + \varepsilon_{xx})\vec{x} + \varepsilon_{xy}\vec{y} + \varepsilon_{xz}\vec{z} \\ \vec{y}' = \varepsilon_{yx}\vec{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\vec{y} + \varepsilon_{yz}\vec{z} \\ \vec{z}' = \varepsilon_{zx}\vec{x} + \varepsilon_{zy}\vec{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\vec{z} \end{cases} \quad (3.18)$$

Les coefficients $\varepsilon_{\alpha\beta} \ll 1$ définissent la déformation :

Tel que :

(α) : la direction du déformation

(β) : le normale sur le plane déformée

L'origine étant prise en un atome quelconque, la déformation sur un autre atome ou point initialement en :

$$\vec{r} = x\vec{x} + y\vec{y} + z\vec{z}$$

Après d'formation, le point occupera la position :

$$\vec{r}' = x\vec{x}' + y\vec{y}' + z\vec{z}'$$

Le déplacement (\vec{R}) de la déformation est défini par :

$$\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r} = x(\vec{x}' - \vec{x}) + y(\vec{y}' - \vec{y}) + z(\vec{z}' - \vec{z}) \quad (3.19)$$

Soit, d'après (3.25) et (3.26) :

$$\vec{R} = u\vec{x} + v\vec{y} + w\vec{z} \text{ tel que :}$$

$$\begin{cases} u = x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx} \\ v = x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy} \\ w = x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz} \end{cases} \quad (3.20)$$

Les dérivées partielles seront :

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial x} = \varepsilon_{xx} = e_{xx} \\ \frac{\partial v}{\partial y} = \varepsilon_{yy} = e_{yy} \\ \frac{\partial w}{\partial z} = \varepsilon_{zz} = e_{zz} \end{cases} \quad (3.21)$$

Les autres composantes sont définies comme les variations des angles entre les axes, le produit scalaire des axes avant et après déformation sont :

$$e_{xy} = \vec{x}' \cdot \vec{y}' \cong \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}$$

Alors, de même on a :

$$\begin{cases} e_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \\ e_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \\ e_{zx} = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \end{cases} \quad (3.22)$$

Remarque : L'augmentation relative de volume associée à la déformation est appelée dilatation, tel que ^[99]: $\delta = \frac{V' - V}{V} = \frac{V'}{V} - 1$ où $V = 1$

$$\text{Avec : } V' = \vec{x}' \cdot (\vec{y}' \times \vec{z}') = \begin{vmatrix} 1 + \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & 1 + \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & 1 + \varepsilon_{zz} \end{vmatrix}$$

$$\text{D'où : } V' = 1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$$

Alors que:

$$\delta = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} \quad (3.23)$$

3.4.3 Les composantes de la contrainte :

Par définition : la contrainte est la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide, ces composantes sont :

selon la direction X sont : X_x, X_y, X_z .

selon la direction Y sont : Y_x, Y_y, Y_z .

selon la direction Z sont : Z_x, Z_y, Z_z .

Alors : $X_y = Y_x$ pour les trois axes on a :

$$\begin{cases} X_y = Y_x \\ X_z = Z_x \\ Z_y = Y_z \end{cases} \quad (3.24)$$

Donc le nombre de composantes est réduit à 6, les composantes indépendantes de la contrainte appliquée sur un solide sont : $X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y$ est notés σ_β .

Remarque : La dimension de la contrainte est d'une :

$$\frac{\text{Force}}{\text{unité de surface}} \text{ ou } \frac{\text{énergie}}{\text{unité de volume}}$$

3.4.4 Constantes d'élasticité :

Selon La loi de HOOKE établit, la déformation est proportionnelle à la contrainte^[100] :

déformation = constant × contrainte

$$e_1 = e_{xx} = S_{11}X_x + S_{12}Y_y + S_{13}Z_z + S_{14}Y_z + S_{15}Z_x + S_{16}X_y$$

La déformation à trois dimensions sera :

$$e_\alpha = \sum_{\alpha\beta}^6 S_{\alpha\beta} \sigma_\beta \quad (3.25)$$

Les constantes $S_{\alpha\beta}$ sont appelées constantes d'élasticités, ont les dimensions d'une (surface/force) ou d'une (volume/énergie).

3.4.5 Modules d'élasticité :

La contrainte est proportionnelle à la déformation selon la loi de HOOKE.

$$\sigma_1 = X_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy}$$

La contrainte à trois dimensions sera :

$$\sigma_\alpha = \sum_{\alpha\beta}^6 C_{\alpha\beta} e_\beta \quad (3.26)$$

Les constantes $C_{\alpha\beta}$ sont appelées modules d'élasticité, ont les dimensions d'une (force/surface) ou d'une (énergie/volume).

3.4.6 Densité d'énergie élastique :

La densité d'énergie élastique U est une fonction quadratique des déformations, qu'on se rappelle l'expression de l'énergie d'un ressort comprimé :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 C_{\lambda\mu} e_\lambda e_\mu$$

Pour un cristal cubique, l'expression de la densité d'énergie élastique est donnée par [101] :

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) + (e_{yy}e_{zz} + e_{zz}e_{xx} + e_{xx}e_{yy}) \quad (3.27)$$

L'ensemble des valeurs des modules d'élasticité se réduit, pour un cristal cubique, à la matrice :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & 0 & & 0 & C_{44} & 0 \\ & & & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}$$

3.4.7 Relation entre constantes et les modules d'élasticité :

Soit, d'après (3.32) et (3.33) on à la relation :

$$\sum_{g=1}^6 S_{\alpha g} C_{g\beta} = \delta_{\alpha\beta} : \text{est l'indice de chroniquer}^{[102]}$$

D'où :

$$\begin{cases} C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \\ C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \\ C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \end{cases}$$

3.4.8 Les conditions de stabilité

Pour un cristal cubique soumis à une déformation W égale à l'énergie élastique, le cristal est stable si :

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 C_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu} > 0 \quad (3.28)$$

tel que

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & 0 & C_{44} & 0 \\ & & & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} > 0$$

D'où :

$$c_{11} > 0 \quad c_{44} > 0 \quad \text{et} \quad \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} \end{vmatrix} > 0$$

$$\Rightarrow C_{11}(C_{11}^2 - C_{12}^2) + 2C_{12}(C_{11}^2 - C_{12}^2) > 0$$

$$\Rightarrow (C_{11}^2 - C_{12}^2)(c_{11} + 2c_{12}) > 0$$

$$\Rightarrow (c_{11} - c_{12})(c_{11} + c_{12})(c_{11} + 2c_{12}) > 0$$

Finalement les conditions de stabilité d'un cristal cubique sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ (c_{11} - c_{12}) > 0 \\ (c_{11} + 2c_{12}) > 0 \end{array} \right.$$

3.4.9 Dilatation uniforme d'un cristal cubique.

Pour une dilatation uniforme, c'est-à-dire : la déformation totale est selon la direction [111].

D'où :

$$\begin{aligned} d\vec{R} &= \frac{\partial u}{\partial x} d\vec{x} + \frac{\partial v}{\partial y} d\vec{y} + \frac{\partial w}{\partial z} d\vec{z} \quad \text{un vecteur selon [111]} \\ \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial x} &= \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial z} \\ \Rightarrow e_{xx} &= e_{yy} = e_{zz} \end{aligned}$$

Les déformations angulaires sont nulles :

$$\begin{aligned} e_{xy} &= \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial(x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx})}{\partial y} + \frac{\partial(x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy})}{\partial x} \\ e_{xy} &= \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = 0 \end{aligned}$$

De même : $e_{zx} = e_{yz} = 0$

Alors la densité d'énergie d'un cristal cubique est :

$$U = \frac{1}{2} C_{11} \left[3 \left(\frac{\delta}{3} \right)^2 \right] + C_{12} \left[3 \left(\frac{\delta}{3} \right)^2 \right] = \frac{1}{6} (c_{11} + 2c_{12}) \delta^2 \quad (3.29)$$

Par définition le module de compression B est donné sous :

$$U = \frac{1}{2} B \delta^2 \quad (3.30)$$

Soit par un cristal cubique :

$$B = \frac{1}{3} (c_{11} + 2c_{12}) \quad (3.31)$$

3.4.10 Propagation des ondes élastiques ^[103]:

Soit un cristal cubique fixe de volume $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$ soumis à une contrainte ($-X_x$) selon la direction (x), on dit que il ya une propagation d'une onde élastique dans le cristal, avec un changement de contrainte selon x, y, z tel que :

$$\begin{cases} \frac{X_x(x + \Delta x) - X_x(x)}{\Delta x} = \frac{\partial X_x}{\partial x} \\ \frac{X_y(y + \Delta y) - X_y(y)}{\Delta y} = \frac{\partial X_y}{\partial y} \\ \frac{X_z(z + \Delta z) - X_z(z)}{\Delta z} = \frac{\partial X_z}{\partial z} \end{cases}$$

La variation totale est :

$$\Delta X_x = \frac{\partial X_x}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial X_y}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial X_z}{\partial z} \Delta z$$

Avec : $\Delta X_i \cdot \Delta S$ est la force selon la direction (i), qui est établi sous la forme.

$$F_x = \frac{\partial X_x}{\partial x} \Delta x (\Delta y \Delta z) + \frac{\partial X_y}{\partial y} \Delta y (\Delta x \Delta z) + \frac{\partial X_z}{\partial z} \Delta z (\Delta x \Delta y)$$

$$\text{Alors : } F_x = \left[\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right] (\Delta x \Delta y \Delta z) = m \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

Mais $\frac{m}{\Delta x \Delta y \Delta z}$ est la masse volumique du cristal, qui est notée (ρ) on obtient l'équation :

$$\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (3.32)$$

Les contraintes : X_x, X_y, X_z sont définies par :

$$\begin{cases} X_x = c_{11}e_{xx} + c_{12}(e_{yy} + e_{zz}) \\ X_z = c_{44}e_{zx} \\ X_y = c_{44}e_{xy} \end{cases} \quad (3.33)$$

D'après les relations (3.20), (3.21) et (3.33), par substitution dans (3.32) on a les équations:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c_{44} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + (c_{12} + c_{44}) \left(\frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right) \quad (3.34a)$$

$$\rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + c_{44} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + (c_{12} + c_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial y \partial z} \right) \quad (3.34b)$$

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + c_{44} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) + (c_{12} + c_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} \right) \quad (3.34c)$$

Les ondes qui se propagent dans une direction [110] parallèle à une diagonale de face d'un cristal cubique sont d'un intérêt particulier, car les trois constantes élastiques peuvent s'obtenir simplement à partir des trois vitesses de propagation dans cette direction.

Soit une onde transversale se propageant selon [110] et dans le plan (x y), le vecteur de position et le vecteur d'onde s'écrivent :

$$\begin{cases} \vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} \\ \vec{K} = K_x\vec{i} + K_y\vec{j} \end{cases}$$

tel que : $K_x = K_y = \frac{K}{\sqrt{2}}$

Une solution de (3.42c), est de la forme : $w = w_0 \cdot e^{i(xK_x + yK_y - wt)}$ d'où :

$$\omega^2 \rho = C_{44} K^2 \quad (3.35)$$

Avec :

$$V_{T1}^2 = \frac{\omega^2}{k^2} = \frac{c_{44}}{\rho}$$

V_{T1} : est la vitesse de propagation d'une onde transversale.

Des solutions de (3.34a) et (3.34b) ont de la forme :

$$v = v_0 e^{i(xK_x + yK_y - wt)}$$

$$\mathbf{u} = u_0 e^{i(xK_x + yK_y - \omega t)}$$

D'où :

$$\begin{cases} \omega^2 \rho u = (C_{11}K_x^2 + C_{44}K_y^2)u + (c_{12} + c_{44})K_x K_y v \\ \omega^2 \rho v = (c_{12} + c_{44})K_x K_y u + (C_{11}K_y^2 + C_{44}K_x^2)v \end{cases} \quad (3.36)$$

La condition de compatibilité du système (3.32) est que le déterminant des coefficients de u et v soit nul.

$$\begin{vmatrix} -\omega^2 \rho + \frac{(c_{12} + c_{44})K^2}{2} & \frac{(c_{12} + c_{44})K^2}{2} \\ \frac{(c_{12} + c_{44})K^2}{2} & -\omega^2 \rho + \frac{(c_{12} + c_{44})K^2}{2} \end{vmatrix} = 0$$

Les racines de cette équation sont :

$$\begin{cases} \omega^2 \rho = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) \\ \omega^2 \rho = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})K^2 \end{cases} \quad (3.37)$$

La première racine substituée dans la première équation de (3.32) donne $u = v$.
Donc le déplacement particulière est parallèle à $[110]$, alors elle décrit une onde longitudinale de vitesse (V_L).

De même façon la seconde racine donne : $u = -v$ le déplacement particulière est parallèle à $[1\bar{1}0]$, alors elle décrit une onde transversale de vitesse (V_T).

$$\begin{cases} V_L = \left[\frac{1}{2\rho} (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) \right]^{1/2} \\ V_T = \left[\frac{1}{2\rho} (C_{11} - C_{12}) \right]^{1/2} \\ V_{T1} = \left[\frac{1}{2\rho} (C_{44}) \right]^{1/2} \end{cases} \quad (3.38)$$

Les relations des trois constants élastiques s'écrivent en fonction des trois vitesses sous la forme :

$$\begin{cases} C_{44} = \rho V_{T1}^2 \\ C_{11} = \rho [V_L^2 - (V_{T1}^2 - V_T^2)] \\ C_{12} = \rho [V_L^2 - (V_{T1}^2 + V_T^2)] \end{cases} \quad (3.39)$$

Remarque : d'après (3.35) on peut déduire les conditions de stabilités :

$$C_{44} > 0 \quad \text{et} \quad C_{11} > C_{12} \quad \text{d'où :} \quad C_{11} - C_{12} > 0 \quad \text{et} \quad (c_{11} + 2c_{12}) > 0$$

Le module de compression B pour un cristal cubique est donné en fonction des vitesses par:

$$B = \rho \left[\left(V_L^2 - \frac{1}{3} V_T^2 \right) - V_{T1}^2 \right] \quad (3.40)$$

D'après les relations (3.38) et (3.40), on peut conclure la relation

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.41)$$

En conclusion de cette recherche théorique, nous avons présenté dans le tableau (3.8) les relations plus importantes pour les deux systèmes cristallins (Tétraogonal et cubique) tel que, structure de raideur, les conditions de stabilités et le module de compression.

| Tab. (3.8): Tenseurs de raideur en fonction de la symétrie du cristal. Les conditions de stabilités. Le module de compression. | | |
|--|--|--|
| Système Cristallin | Tétragonal | Cubique |
| Structure de raideur | $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & & & \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & 0 & C_{44} & 0 \\ & & & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} > 0$ | $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & 0 & C_{44} & 0 \\ & & & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} > 0$ |
| Les conditions de stabilités | $\begin{cases} C_{11} > 0, C_{33} > 0 \\ C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ 2[C_{11} + C_{12} + C_{33} - 2C_{13}] > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 \end{cases}$ | $\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0 \\ (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \\ C_{44} > 0 \end{cases}$ |
| Le module de compression | $B = \frac{1}{9} (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})$ | $B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12})$ |

3.4.11 Calcul Des Constantes élastiques par l’option Tétra-élastique

a) Introduction

Dans ce travail, nous voulons focus sur l'étude des propriétés mécaniques des composés double pérovskite de la famille Ba_2LnNbO_6 où le phénomène de

distorsion octaédrique contribue à la stabilité, dans ce cas les deux composés ($\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$) adopte les symétries suivant : la structure tétragonale (I4/m, No.87) et monoclinique (P2/m, No.10) respectivement. En raison de la difficulté de calculer dans la phase monoclinique (calcul très lourd), nous avons choisi le composé $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ seulement comme échantillon des autres composés de la famille BaLnNbO_6 , afin d'étudier les propriétés mécaniques pour les deux symétries [(Fm-3m, no.225) où le phénomène de distorsion octaédrique ne contribue pas à la stabilité et (I4/m, No.87) où le phénomène de distorsion octaédrique contribue à la stabilité]. Pour la structure de base cubique idéale de symétrie (Fm-3m, no.225), il existe trois constantes élastiques indépendantes c_{11} , c_{12} et c_{44} . Mais dans l'état fondamental de symétrie (I4/m, No.87), il existe six(6) constantes élastiques indépendantes qui est symbolisé par : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} .

| Composé | $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|----------|----------|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| Structure | Structure de base (Fm-3m, No.225) | | | Structure fondamental (I4/m, No.87) | | | | | |
| Constantes élastiques indépendantes | C_{11} | C_{12} | C_{44} | C_{11} | C_{12} | C_{13} | C_{33} | C_{44} | C_{66} |

- **Détails Des Calculs et des Aspects Structurels.**

Dans ce travail, nous sommes adressés pour utilisés un nouveau paquet pour calculer les propriétés élastiques des structures tétragonaux et cubique en utilisant la dérivé de second ordre. Puisque les propriétés élastiques sont très cruciale car elle est liée à diverses propriétés fondamentales, pour combler cette lacune, nous avons utilisé un nouveau option appelé tetra-élastique pour calculer les propriétés élastiques^[104] dans le cadre du code wien2k, où le tetra-élastique donne des résultats très précis en plein accord avec les résultats de l'expérience.

La quantité la plus facilement déterminée est le module de compression B, qui fournit le comportement du cristal (changement de volume ou paramètres de réseau) sous pression hydrostatique. Dans le présent travail, le module de compression B est déterminé en ajustant l'énergie totale par l'utilisation de l'équation d'état Birch-Murnaghan^[105-106]. Selon ce modèle, la dépendance de l'énergie sur le changement dans le volume de cristal (V) sous pression hydrostatique (P) est donné par :

$$E = E_0 + \frac{9}{16} \frac{B \cdot V_0}{14703.6} [(4 - 6\vartheta^2)\eta^2 + B'\eta^3] \quad (3.42)$$

Où

$B' = (dB/dP)$ la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression et. $\eta = \vartheta^2 - 1$, avec le rapport $\vartheta = (V/V_0)^{1/3}$ du volume réel (V) sous pression au volume détendu (V_0) à la plus faible énergie totale E_0 .

Basé sur la dérivée de second ordre $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \delta^2}\right)$ de l'ajustement polynomial de l'énergie $E=E(\varepsilon)$ par rapport aux souches à une contrainte nulle ($\varepsilon=0$). Dans le présent travail, six(6) et trois(3) distorsions de chaque type dans la gamme de $-4\% \leq \delta \leq +4\%$ ont été appliquée pour les deux structures (tétraгонаle et cubique idéale) à la relaxation structure avec (V_0) de l'optimisation structurelle en utilisant l'équation d'état Birch-Murnaghan. Pour les deux systèmes tétraгонаle et cubique idéale, les courbes de l'énergie totale $E(\delta)$ par rapport à la souche appliquée, ont été adaptées à un polynôme de quatrième ordre $E(\delta) = E_0 + a_2\delta^2 + a_3\delta^3 + a_4\delta^4$.

Théoriquement pour la structure tétraгонаle, les constantes élastiques sont définies au moyen d'une expansion Taylor de l'énergie totale $E(V, \delta)$ du réseau. Pour le système, par rapport à une petite souche (δ). Si l'on considère le Bravais vecteurs en treillis de structure de cristal tétraгонаle sous forme matricielle (R), La distorsion du réseau(R') s'exprime en multipliant (R), avec une matrice de

distorsion $\delta_{xy} = \delta_{yx}$ matrice de distorsion de la forme ($R' = R * D$), qui est écrit comme :

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \delta_{xx} & \delta_{xy}/2 & \delta_{xz}/2 \\ \delta_{yx}/2 & \delta_{yy}/2 & \delta_{yz}/2 \\ \delta_{zx}/2 & \delta_{zy}/2 & 1 + \delta_{zz}/2 \end{pmatrix} \quad (3.43)$$

et dans la notation Voigt (il est souvent commode de passer à la notation Voigt afin de réduire le nombre d'indices). La notation Voigt remplace $xx \rightarrow 1, yy \rightarrow 2, zz \rightarrow 3, zy$ (et $yz \rightarrow 4$), xz (et $zx \rightarrow 5$), xy (et $yx \rightarrow 6$).

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \delta_1 & \delta_6/2 & \delta_5/2 \\ \delta_6/2 & 1 + \delta_2 & \delta_4/2 \\ \delta_5/2 & \delta_4/2 & 1 + \delta_3/2 \end{pmatrix} \quad (3.44)$$

Nous exprimons l'énergie du système tendu au moyen d'une expansion de *Taylor* dans la distorsion paramètres,

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\sum_{i=1}^6 \tau_i \cdot \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \cdot \delta_i \cdot \delta_j + O(\delta^3) \right) \quad (3.45)$$

Les termes linéaires disparaissent si la souche ne provoque aucun changement dans le volume du cristal. Autrement (τ_i), sont liés à la contrainte sur le cristal et C_{ij} sont des constantes élastiques et V_0 est le volume d'un système tétragonale non contraint et nous l'utilisons pour évaluer les constantes élastiques.

Les six(6) et trois(3) distorsions pour les deux structures tétragonale et cubique idéal utilisées dans le paquet tétra-élastique sont décrites en dessous dans le tableau (3.9) et nous l'avons attaché à elle les énergies totales correspondant.

Tableau(3.9) : Différentes distorsions utilisées dans le Tetra-élastique pour deux structure et l'énergie correspondant pour chaque distorsions.

| Structure | tétragonale | | | |
|--------------------|--|--|--|---|
| Type | strain | | | $(E - E_0)/V_0$ |
| (1) monoclinic | $e_1 = \bar{\delta}^2 / (1 - \bar{\delta}^2)$ | $e_4 = \bar{\delta}$ | $\bar{\delta} = \delta - \frac{\sqrt{2}}{2}$ | $2C_{44}\bar{\delta}^2 + 0(\bar{\delta}^4)$ |
| (2) triclinic | $e_3 = \delta^2 / (1 - \delta^2)$ | $e_6 = \delta$ | | $2C_{66}\delta^2 + 0(\delta^4)$ |
| (3) orthorhombic | $e_1 = \delta$ | $e_2 = -\delta$ | $e_3 = \delta^2 / (1 - \delta^2)$ | $(C_{11} - C_{12})\delta^2 + 0(\delta^4)$ |
| (4) orthorhombic | $e_1 = \delta$ | $e_2 = \delta^2 / (1 - \delta^2)$ | $e_3 = -\delta$ | $(C_{11} - 2C_{13} + C_{33})\delta^2 + 0(\delta^4)$ |
| (5) tetragonal | $e_1 = \delta$ | $e_2 = \delta$ | $e_3 = -\delta(2 + \delta) / (1 + \delta)^2$ | $(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})\delta^2 / 2 + 0(\delta^4)$ |
| (6) tetragonal | | | $e_3 = \delta$ | $C_{33}\delta^2 / 2$ |
| Structure | Cubique idéal | | | |
| Type | Strain | | | |
| | $(E - E_0)/V_0$ | | | |
| (1) isotropique | $D_{iso} = \begin{pmatrix} (1 + \delta)^{1/3} & 0 & 0 \\ 0 & (1 + \delta)^{1/3} & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \delta)^{1/3} \end{pmatrix}$ | | | $\left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{2} \right) \delta^2$ |
| (2) tétragonal | $D_{tet} = \begin{pmatrix} (1 + \delta)^{-1/3} & 0 & 0 \\ 0 & (1 + \delta)^{-1/3} & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \delta)^{2/3} \end{pmatrix}$ | | | $\left(\frac{C_{11} - C_{12}}{3} \right) \delta^2$ |
| (3) orthorhombique | | $D_{ort} = \begin{pmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta^2 \end{pmatrix}$ | | $2C_{44}\delta^2$ |

Discussion Des Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des matériaux fournissent des informations utiles sur le caractère de liaison entre les plans atomiques adjacents, le caractère anisotrope de la liaison, la stabilité structurelle et la rigidité des matériaux. Les potentiels interatomiques, la liaison interatomique, la dilatation thermique, la température de Debye, les spectres de phonon et la capacité calorifique spécifique également fournies par ces propriétés^[107]. Les constantes élastiques sont définies au moyen d'une expansion de Taylor de l'énergie totale, à savoir la dérivée de l'énergie en fonction d'une souche de réseau^[108]. Les constantes élastiques C_{ij} du composé Ba_2GdNbO_6 calculés pour la structure fondamentale de symétrie (I4/m, No.87) et la structure de base (Fm-3m, No.225), sont présentées dans le tableau (3.10).

Tableau (3.10). Les constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa) de Ba_2GdNbO_6 , calculés par la méthode Tetra-élastique par l'approximation GGA+U pour la structure fondamentale de symétrie (I4/m, No.87) et la structure de base (Fm-3m, No.225).

| Composé Ba_2GdNbO_6 | C_{11} | C_{12} | C_{13} | C_{33} | C_{44} | C_{66} |
|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Symétrie (I4/m, No.87) | 251 | 179 | 127 | 146 | 34 | 37 |
| Symétrie (Fm-3m, No.225) | 230 | 119 | -- | -- | 67 | -- |

Les [six(6) et trois(3)] constantes élastiques indépendantes C_{ij} pour le composé Ba_2GdNbO_6 , devraient satisfaire les critères suivants de Born-Huang^[109], pour une stabilité mécanique dans les deux structures:

| | | |
|-----------------------------|------------|---|
| | Tétragonal | Cubique idéal |
| Les conditions de stabilité | | $\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0 \\ (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \\ C_{44} > 0 \end{cases}$ |

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > 0, C_{33} > 0 \\ C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ 2[C_{11} + C_{12} + C_{33} - 2C_{13}] > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 \end{array} \right.$$

Les constantes élastiques indiquées dans le tableau (3.7) sont positives et satisfont aux conditions ci-dessus. Ceci suggère que ce semi-conducteur est un composé mécaniquement stable, et ce résultat signifie que le phénomène de distorsion octaédrique augmente le nombre des constantes élastiques indépendantes de trois (3) pour la structure de base dans la symétrie (Fm-3m, No.225) à six(6) pour la structure fondamentale dans la symétrie (I4/m, No.87).

3.4.12 Autres grandeurs élastiques :

Nous avons également estimé de nombreuses constantes élastiques pour Ba₂GdNbO₆ dans les deux symétries (I4/m, no 87) et (Fm-3m, No.225), à partir des constantes élastiques individuelles C_{ij}. Les résultats concernent des constantes telles que le module de compression (B), le module de cisaillement (G), module de Young (E) et le coefficient de poisson (ν) sont présentés dans le Tableau (3.11).

Tableau (3.11). Le module de compression (B_R, B_V, B dans GPa), modules de cisaillement (G_R, G_V, G dans GPa), G/B ratio et le coefficient de poisson (ν), module de Young (E dans GPa) de Ba₂GdNbO₆.

| Composé Ba ₂ GdNbO ₆ | B _R | B _V | B | G _R | G _V | G | B/G | ν | E |
|---|----------------|----------------|-----|----------------|----------------|-------|------|------|-----|
| Tétragonal (I4/m, No 87) | 142 | 168 | 155 | 34 | 36 | 35 | 4.44 | 0.39 | 98 |
| Cubique (Fm-3m, No.225) | -- | -- | 157 | 62 | 62.5 | 62.25 | 2.52 | 0.32 | 165 |

- **Le module de compression (B) et le module de cisaillement (G)**

Nous avons estimé le module de compression (B) et le module de cisaillement (G) pour Ba₂GdNbO₆ à partir de constantes élastiques individuelles C_{ij}, par le célèbre Voigt (Monkhorst & Pack, 1976) et le Reuss (Reuss & Angew, 1929), des approximations qui sont utilisées de façon récurrente dans la moyenne du single cristal constantes élastiques pour les mœurs poly-cristallines. Voigt assume la souche uniforme tout au long d'une l'agrégat poly-cristallin et Reuss suppose le stress uniforme. Hill a prouvé qu'on peut moyenner les limites de Voigt et de Reuss, et suggéra que les modules efficaces réels pourraient être approchés par la moyenne arithmétique des deux limites^[110].

Les limites supérieures (B_V et G_V) dans l'approximation de Voigt pour les cristaux tétragonaux sont exprimées comme suit ^[111]

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] \quad (3.46)$$

$$G_V = \frac{1}{15} [2C_{11} - C_{12} + C_{33} - 4C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}] \quad (3.47)$$

Les limites inférieures (B_R et G_R) dans l'approximation de Reuss, pour les cristaux tétragonaux sont exprimées comme suit

$$B_R = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+3C_{33}-4C_{13}} \quad (3.48)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}C_{66}[(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2]}{2[3B_V C_{44} C_{66} + (C_{44} + C_{66})\{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2\}]} \quad (3.49)$$

Pour la structure cubique idéale de symétries (Fm-3m, No.225), les limites inférieures et supérieures du module de cisaillement (G) pour les deux approximations (Reuss, Voigt) sont exprimées comme suit

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{3(C_{11}-C_{12})+4C_{44}} \quad (4.50)$$

$$G_V = \frac{(C_{11}-C_{12}+3C_{44})}{5} \quad (4.51)$$

Les hypothèses *Voigt* et *Reuss* ne sont vrais que pour les cristaux isotropes, mais pour un cristal anisotrope leurs hypothèses deviennent immédiatement invalides. *Hill (1952)* a montré que, pour les cristaux anisotropes, les hypothèses *Voigt* et *Reuss* donnent lieu à des valeurs théoriques maximales et minimales de l'isotrope module élastique des cristaux poly-cristallins respectivement, et ont suggéré que les effectifs réels des modules de cristaux poly-cristallins anisotropes pourraient être approchés par la moyenne arithmétique des deux valeurs. Selon l'approximation de *Hill*, le module de compression (*B*) et le module de cisaillement (*G*) sont donnés par:

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \text{ et } G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (3.50)$$

S.F.Pugh^[112], introduit en 1954, le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement de la phase poly-cristalline (*B/G*), avec *G* le module de cisaillement représentant la résistance à la déformation plastique et *B* le module de compressibilité représentant la résistance à la rupture. Par conséquent, avec une telle prétention une basse valeur devient associée à la fragilité, et une valeur élevée associée à la ductilité d'un certain solide. La valeur critique qui sépare les matériaux ductiles et fragiles a été fixée à environ (1,75). Selon les résultats des calculs (*B/G=4.44*) pour le double perovskite Ba_2GdNbO_6 dans l'état fondamental, mais pour la structure de base cubique idéale (*B/G=2.52*), on peut déduire que ce composé présente une très grande ductilité sous l'influence des effets mécaniques externes, c'est-à-dire le phénomène de distorsion octaédrique augmenter la ductilité du composé.

- **Module de Young (E) et le coefficient de poisson (ν) :**

La connaissance du module de Young et du ratio de Poisson est très important pour les entreprises industrielles et applications technologiques. Le module de

Young (E) et le coefficient de poisson(ν) sont fréquemment mesurés dans les matériaux poly-cristallins, en étudiant leur dureté. Ces quantités sont liées au module de compressibilité (B) et au module de cisaillement (G) par les équations suivantes [113] :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (3.51)$$

$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \quad (3.52)$$

Le module de Young (E) est la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100 % de la longueur initiale d'un matériau (il doublerait donc de longueur). Un matériau dont le module de Young est très élevé est dit rigide tel que l'acier, l'iridium, le diamant, sont des matériaux très rigides. Les matières plastiques, organiques et les mousses sont généralement peu rigides, on dit qu'elles sont souples, élastiques ou flexibles.

Selon les résultats des calculs $E=98(\text{GPa})$ pour le double perovskite $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ dans l'état fondamental, la valeur n'est pas géniale et plus proche des valeurs listé dans le tableau (3.12). Donc le composé adopte quelque résistance pour un effort de flexion dans la structure fondamental (I4/m, No.87) où le phénomène de distorsion octaédrique contribue à la stabilité, mais pour la structure cubique idéale la valeur est doublée $E=165(\text{GPa})$, on dit que le composé est très rigide.

Tableau (3.12). Comparaison entre les valeurs du Module de Young (E) pour $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$, Ge, Nb et Pu.

| Composé | | Germanium | Niobium | D-Perovskite | Plutonium |
|---------------------------|-------|-----------|---------|-----------------------------|-----------|
| | | Ge | Nb | $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ | Pu |
| Module de Young E(GPa) | I4/m | 89.6 | 105 | 98 | 95 |
| | Fm-3m | | | 165 | |

Le ratio de Poisson fournit l'information sur les caractéristiques des forces de liaison. Les valeurs de (ν) sont généralement de 0,1 à 0,25 et les forces interatomiques sont des forces non centrales pour des matériaux covalents. De plus, les limites inférieure et supérieure de (ν) sont de 0,25 et 0,50 pour les cristaux ioniques et les forces interatomiques sont forces centrales. Selon les résultats des calculs ($\nu=0.39$) et ($\nu=0.39$) pour le double perovskite Ba_2GdNbO_6 dans la structure fondamental de symétrie (I4/m, No.87) et la structure de base (Fm-3m, No.225) respectivement, ces valeurs est située entre les deux valeurs limites pour les cristaux ioniques. Donc, ce matériel Ba_2GdNbO_6 possède des liaisons largement ioniques et les forces interatomiques sont des forces centrales, quand le phénomène de distorsion octaédrique contribue à la stabilité.

- **Anisotropie :**

L'anisotropie élastique d'un cristal est la dépendance à l'orientation des modules élastiques ou des vitesses sonores. Une description correcte de l'anisotropie élastique dans les cristaux a une implication importante dans la science de l'ingénierie. Les physiciens utilisent le terme anisotropie pour décrire les propriétés dépendantes de la direction des matériaux. L'anisotropie magnétique, par exemple, peut se produire dans un plasma, de sorte que son champ magnétique est orienté dans une direction préférée. Les plasmas peuvent également montrer une «filamentation» (comme celle observée dans les foudres ou un globe de plasma) qui est directionnel. Pour quantifier l'anisotropie élastique de la structure tétragonale pour le composé Ba_2GdNbO_6 , nous avons calculé le facteur anisotrope de Zener A_e , paramètre d'anisotropie relative de la compressibilité entre les axes $A_{c/a}$, les facteurs anisotropes de cisaillement A_{001} et A_{100} . Les résultats du calculés sont présentés dans le tableau (3.13).

Tableau (3.13) Le facteur anisotrope de Zener A_e , paramètre d'anisotropie relative et de cisaillement ($A_{c/a}$, A_{001} et A_{100}) de Ba_2GdNbO_6 .

| Composé | A_e | $A_{c/a}$ | A_{100} | A_{001} |
|---------------|-------|-----------|-----------|-----------|
| Ba_2GdNbO_6 | 0.945 | 9.26 | 0.95 | 1.028 |
| I4/m | 1.2 | | | |
| Fm-3m | | | | |

Le facteur anisotrope de *Zenerest* défini par

$$A_e = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (3.53)$$

Ce facteur fournit une mesure du degré d'anisotropie des liaisons entre les atomes dans différents plans. Pour un matériau complètement isotrope, la valeur est ($A_e = 1$) et pour le matériau anisotrope A_e est inférieur ou supérieur à la valeur (1). La valeur de (A_e) pour Ba_2GdNbO_6 répertoriée dans le tableau (3.8) indique que le matériau élastiquement est plus proche à l'état isotrope avec une valeur de ($A_e = 0.945$) pour la structure fondamentale de symétrie (I4/m, No.87), mais pour la structure de base (Fm-3m, No.225) le matériau est anisotrope avec une valeur de ($A_e = 1.2$). Il existe un autre paramètre d'anisotropie défini par le rapport entre les coefficients de compressibilité linéaire le long des axes (c) et (a) pour le cristal tétragonal est défini par

$$A_{(c/a)} = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33} - C_{13}} \quad (3.54)$$

Le cristal est isotrope si la valeur de ce paramètre est unitaire, est la compressibilité le long des deux directions est la même, mais une valeur inférieure à (ou supérieure) à l'unité indique que la compressibilité selon l'axe (c) est soit inférieure ou supérieure à que le long de l'axe (a). Notre résultat ($A_{c/a}=9.26$) révèle que la compressibilité le long de l'axe (c) est largement supérieur à celui le long de l'axe (a), à cause du phénomène de distorsion octaédrique. Les systèmes tétragonaux sont décrits par deux facteurs anisotropes de cisaillement différents A_{001} et A_{100} (ou équivalent A_{010}). Notre résultat ($A_{001}=1.028$ et $A_{100}=0.951$) révèle

que l'anisotropie de cisaillement pour {001} plans est considérablement plus élevée par rapport aux plans {100} pour Ba₂GdNbO₆ à l'état fondamental.

3.4.13 Température de Debye :

D'autres paramètres élastiques de matériels sont dérivés des vitesses acoustiques moyennes à des températures basses où seuls les modes vibratoires acoustiques contribuent. La température de Debye (θ_D) peut être estimée de la vitesse moyenne du son, calculée à partir des modules élastiques, en utilisant l'équation [114]:

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{f \cdot N_a \cdot \rho}{4 \cdot \pi \cdot M} \right]^{\frac{1}{3}} \cdot V_m \quad (3.55)$$

Où (h) est la constante de Planck, (K_B) est la constante de Boltzmann, (N_a) est le nombre d'Avogadro. Le degré de liberté pour (n) atomes dans une cellule primitive avec volume (V_p) et $f=3n$. (M) est la masse moléculaire. (V_m) est la vitesse moyenne du son dans nos composés est donnée par l'équation [115] :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_T^3} + \frac{1}{V_L^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (3.56)$$

Où (V_L) et (V_T) sont les vitesses longitudinale et transversale du son obtenues en utilisant le module de cisaillement (G) et le module de compression B à partir des équations de Navier [116] :

$$V_T = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.57)$$

$$V_L = \left(\frac{3 \cdot B + 4 \cdot G}{3 \cdot \rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.58)$$

Où ρ est la masse volumique des composés obtenue à partir des constant de réseau et des masses moléculaires du cristal.

$$\rho = \frac{20 \times (2M_{Ba} + M_{Gd} + M_{Nb} + 6M_O)}{N_a(a^2 \cdot c)} \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

tel que :

$$M_{Ba} = 137.33 \left[\frac{g}{mol} \right], M_{Gd} = 157.25 \left[\frac{g}{mol} \right],$$

$$M_{Nb} = 92.9 \left[\frac{g}{mol} \right], M_O = 15.999 \left[\frac{g}{mol} \right],$$

Tableau (3.14) : La masse volumique (ρ), les vitesses longitudinale (V_L), transversale (V_T) et la vitesse moyenne (V_m) du son et enfin la température de Debye (θ_D) du composé Ba_2GdNbO_6 , obtenu par l'utilisation de la GGA+U à l'état fondamental stable de symétrie (I4/m, No.87) et la structure de base (Fm-3m, No.225).

| Composé Ba_2GdNbO_6 | $\rho \left[\frac{g}{cm^3} \right]$ | $V_L \left[\frac{m}{s} \right]$ | $V_T \left[\frac{m}{s} \right]$ | $V_m \left[\frac{m}{s} \right]$ | $\theta_D [K]$ |
|--------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------|
| I4/m | 6.715 | 5486 | 2283 | 2584 | 310 |
| Fm-3m | 6.717 | 5977 | 3044 | 3411 | 409 |

La température de Debye (θ_D (K)) représentant un paramètre qui nous permet de séparer entre la zone des basses températures et la zone des hautes températures d'un matériau ^[117]. Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, les atomes du solide entrent progressivement en vibration jusqu' à la température de Debye. Celle-ci représente la température à laquelle les vibrations atteignent leur maximum de modes possibles. C'est essentiellement une mesure de la vibration réponse du matériel. Selon les résultats des calculs représentés dans le tableau (3.14), ($\theta_D = 310$ K) pour le double perovskite Ba_2GdNbO_6 dans l'état fondamental, cette valeur de la température acoustique de Debye est très proche à la température ambiante (300K), et la double pérovskite Ba_2GdNbO_6 a une

réponse vibrationnelle maximum plus proche a la température ambiante quand le phénomène de distorsion octaédrique contribue à la stabilité. Mais pour la structure de base cubique idéale (Fm-3m), la température acoustique de Debye est très élevé de la température ambiante ($\theta_D = 409$ K). Donc le phénomène de distorsion octaédrique qui change la structure du matériau de cubique idéale vers la structure tétragonale, conduire à une réduction de la température acoustique de Debye.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons étudié deux composés de type double pérovskite lanthanide Ba_2LnNbO_6 tel que ($Ln = Gd, Sm$). En raison d'une certaine ambiguïté dans la structure de ces matériaux lanthanides de la formule générale Ba_2LaNbO_6 . Pour les deux composés Ba_2GdNbO_6 et Ba_2SmNbO_6 nous avons utilisé l'approximation du (GGA+U) pour deux symétries différent [(Fm-3m, No.225), (I4/m, No.87)] et [(Fm-3m, No.225), (P2/m, No.10)] respectivement. Afin de vérifier les résultats expérimentaux et trouver la phase plus stable de chaque matériau et identifier les groupes d'espaces exacts et les ordres magnétiques, pour déterminer l'importance et l'effet du phénomène de distorsion octaédrique dans la structure double pérovskite lanthanide Ba_2LaNbO_6 . Les propriétés structurelles, magnétiques, électroniques et mécaniques pour les composés double pérovskite (Ba_2GdNbO_6 et Ba_2SmNbO_6) ont été étudiées en utilisant [the all-electron full-potential linear augmented plane wave] (FP-LAPW), dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), ainsi que la prise en compte de l'interaction répulsive coulomb sur place pour obtenir des résultats satisfaisants pour des systèmes

fortement corrélés, de sorte que l'approximation (GGA + U) a été utilisée. En conclusion, les résultats de l'étude peuvent être résumés comme suit :

1. Les Propriétés Structurales :

Pour le première composée Ba_2GdNbO_6 , l'ordre des énergies a révélé qu'un système de symétrie (I4/m, No 87) possède la plus faible énergie (état fondamental) que le système de symétrie (Fm-3m, No.225). Grâce à ce résultat, on peut dire que le phénomène de distorsion octaédrique contribue à la stabilité de ces matériaux. La quantité d'énergie totale nécessaire pour la disparition du phénomène de distorsion octaédrique est d'environ 0,331 (eV). De plus, cette petite quantité d'énergie suggère que ces substances sont sensibles à leur stabilité, car les influences externes peuvent rendre ces matériaux oscillant entre les deux symétries. Les résultats obtenus, nous permettent aussi de calculer sept(7) longueurs de liaison (2(Gd-O), 2(N-O) et 3(Ba-O)) ce qui est en accord avec les résultats de l'expérience. Les deux distances axiales Nb-O(1) sont légèrement plus grandes que les quatre distances Nb-O(2) équatoriales, mais les deux distances axiales Gd-O(1) sont légèrement inférieures aux quatre distances équatoriales Gd-O2 qui montrent que la distorsion structurelle (Jahn-Teller) existe dans NbO_6 et GdO_6 avec vide axial et vide équatorial respectivement. De plus, le calcul montre que ces distorsions sont quantifier (pas aléatoire) entre les deux sites octaédriques NbO_6 et GdO_6 par le rapport $\Delta d_{(Gd-O)} = 2 \cdot \Delta d_{(Nb-O)}$.

Pour le deuxième composé Ba_2SmNbO_6 , la stabilité structurelle a été dérivée de la comparaison des énergies totales, par conséquent les énergies totales pour les deux symétries [(Fm-3m, No.225), (P2/m, No.10)] sont ajustées au moyen de l'équation d'état de Murnaghan. L'ordre des énergies a révélé qu'un système de symétrie (P2/m, No 10) possède la plus faible énergie (état fondamental) que le système de symétrie (Fm-3m, No.225). Grâce à ce résultat, on peut dire que le

phénomène de distorsion octaédrique (le site octaédrique NbO_6 est totalement brisé et remplacé par d'autre site NbO_4) contribue à la stabilité de ces matériaux et la quantité d'énergie totale nécessaire pour la disparition du phénomène de distorsion octaédrique est d'environ 0,37 (eV). L'optimisation de constante de réseau pour l'état fondamental sont en accord avec les valeurs de l'expérience $a_{\text{exp}}= 6.0616(\text{Å})$ d'environ 0,148% et $b_{\text{exp}}=6.0318(\text{Å})$ d'environ 0,143% avec $(c/a)_{\text{exp}}$ et $(c/b)_{\text{exp}}$ des valeur fixe. Pour la structure cubique de symétrie (Fm-3m, No.225), nos calculs s'appliquent aux résultats de l'expérience. les résultats nous permettent de calculer onze (11) longueurs de liaison [Sm-O(1) et Sm-O(2) , Nb-O(1) et Nb-O(2), 3Ba-O(1) et 4Ba-O(2)] ce qui est en accord avec les résultats de l'expérience. Les deux distances axiales Sm-O(1) sont légèrement plus grandes que les quatre distances équatoriales Sm-O(2) qui montrent que la distorsion structurelle (Jahn-Teller) existe dans le site magnétique SmO_6 avec vide équatorial. Le composé $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ à l'état fondamental (P2/m) a une compressibilité triée élevée (facilité de compression). Nous voyons également que l'état fondamental (P2/m) de $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ a une structure de triée faible densité est d'environ $3.26 (\text{g} / \text{cm}^3)$, inférieure que la symétrie (Fm-3m, no.225) à environ de $6.60 (\text{g} / \text{cm}^3)$, ce résultat signifie que le phénomène de distorsion octaédrique ajoute un grande vide dans la structure monoclinique.

- Alors en peut dire que si le phénomène de distorsion octaédrique ne contribue pas à la stabilité, les matériaux double perovskite lanthanides de la formule générale $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$ (La= Gd, Sm) possède la structure cubique idéale en tant que structure de base de symétrie (Fm-3m, no.225).

2. Les Propriétés magnétiques.

Les résultats obtenus pour les propriétés magnétiques, nous permettent de dire que la couche 4f est juste à demi pleine pour l'ion Gd^{+3} , où le moment orbital n'intervenait pas, et le moment magnétique dû au spin seul. La couche 4f est

responsable du paramagnétisme dans les ions des terres rares, en tant que couche profonde de l'ion, intérieure aux couches 5s et 5p. La comparaison entre les résultats obtenus par la théorie quantique du paramagnétisme et l'approximation GGA+U, nous montre une compatibilité totale entre les deux méthodes sauf la légère différence pour les atomes Gd et Sm. La justification logique de cette différence est l'hybridation entre les orbitales électroniques à côté du niveau de Fermi.

Pour le composé $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$, il est très clair que le site octaédrique de l'atome magnétique (Gd) a perdu d'environ 3.33% de sa valeur idéale $7(\mu_B)$ pour chaque symétrie, la raison est due à l'hybridation et un peu de spin-orbite effet ($S=J$), cette hybridation créer un faible moment magnétique pour l'autres atomes, par exemple les site d'oxygène O(1) et O(2) prendre la même valeur $0.005(\mu_B)$, mais au contraire pour le site Nb. On peut observer aussi selon les résultats que tous les moments magnétiques sont positifs, donc le composé $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ favorise l'arrangement ferromagnétique des spins.

Pour le deuxième composé $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$, il est très clair que le site octaédrique de l'atome magnétique (Sm) a perdu d'environ 3.5% de sa valeur idéale $5(\mu_B)$ pour chaque symétrie, la cause est due à l'hybridation et la forte présence du spin-orbite effet ($S \neq J$), le magnétisme observé dans d'autres atomes est due par l'hybridation, par exemple le site d'oxygène axile O(1) est de $m_{\text{O}(1)}=-0.3(\mu_B)$, mais le site O(2) est de zéro magnétisme. Même remarque pour le site Nb. On peut observer aussi selon les résultats que le moment magnétique total est réduire de $5(\mu_B)$ à $3(\mu_B)$ à cause d'un arrangement ferrimagnétique des spins (moment magnétique négatif).

3. Les Propriétés électroniques

La structure de bande :

Dans ce travail, nous suggérons d'étudier les propriétés électroniques pour les deux composés ($\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$) à l'absence de phénomène de distorsion octaédrique, où la structure cristalline correspond la symétrie (Fm-3m, No 225) seulement. Parce que les moyens disponibles ne permettent pas d'étude la phase monoclinique pour $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ (calcul triée lourd nécessite une super calculatrice). Afin de donner une meilleure description de la structure électronique pour les doubles perovskites $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ dans la phase de base (cubique idéale), nous avons effectué un calcul GGA+U, qui prend en compte la corrélation électronique entre les électrons Gd(4f) et Sm(4f) seulement.

Pour le première composée, il est clair que $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ montre un comportement d'un semi-conducteur, où le haut des bandes de valence (majoritaire et minoritaire) se rapproche du niveau de Fermi avec un écart d'excitation nulle (zero spin-flip gap). Aussi le maximum de bandes de valence se trouve au point Γ tandis que le minimum de bandes de conduction se trouve au point X pour les spin majoritaire et par conséquent le composé $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ est un matériel de type qui possèdent un gap indirect d'environ $E_g=2.9(\text{eV})$ selon la direction (up) haut. Ce résultat suggère que $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ est inapproprié pour les applications d'émetteurs de lumière (interaction lumière-matière). En conséquence, le intrinsèque semi-conducteur (pur $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$) a une conductivité intrinsèque très faible où le rapport $E_g/(k_B.T)=113.8$ prend une grande valeur à température ambiante $T = 300(\text{K})$.

Pour le deuxième composée $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ à l'absence de phénomène de distorsion octaédrique, il est clair que les électrons à spin majoritaire sont métalliques en raison d'un fort chevauchement proche du niveau de Fermi, alors qu'il existe un matériau de type qui possèdent un gap direct d'environ $E_g = 3,333(\text{eV})$ au point X autour du niveau de Fermi dans les bandes pour les électrons de spin minoritaire. Le bas des bandes de conduction de spin minoritaire se situe à

+1,562(eV) et le sommet des bandes de valence de spin minoritaire à -1,772(eV). Par conséquent, l'écart d'énergie minimal pour une excitation par (spin-flip) est de 1,772(eV). Cet écart spin-flip non nul montre que le $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ est un HM-FM.

Densité d'états électroniques DOS:

En raison de la difficulté de calculer dans la phase monoclinique et tétragonale (calcul très lourd) , nous avons calculé la densité d'états électroniques pour $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ dans la phase de base cubique idéale où le phénomène de distorsion octaédrique ne contribue pas à la stabilité avec une symétrie (Fm-3m, No 225) seulement comme échantillon des autres composés de la famille BaLnNbO_6 .

Pour le première composée $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$, tous les calculs du DOS l'énergie est comptée à partir de l'énergie de Fermi. Nous pouvons voir que l'état de Ba(4p) dominé à l'énergie la plus basse entre -11.37 (eV) et -10.72 (eV). Dans la zone ci-dessous, au voisinage du niveau de Fermi dans la gamme de 4.135(eV), il existe une forte hybridation entre [Gd(4f), O(2p) et Nb(4d)]. Cette hybridation a entraîné un désaccord notable d'environ 3,448% entre le moment magnétique partiel local dans la sphère muffin-étain pour le site B(Gd) 6,7586(μB) et la valeur ionique idéale du moment magnétique local 7(μB). De plus, cette hybridation induit un petit moment magnétique sur les sites Ba, Nb et O de $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ qui sont respectivement de 0,009(μB), 0,01(μB) et 0,0053(μB). Puis que tous les moments magnétiques sont positifs, cela suggère un ordre de spin ferromagnétique ou bien un double couplage ferromagnétique entre (Gd, O) et (Nb, O). Selon la théorie de Hund's, l'extrême sous-coquille la plus externe pour l'ion Gd^{3+} est exactement à moitié rempli par sept (7) électrons, où le moment angulaire de rotation S total pour tous les électrons est $S = J = 7/2$ et la multiplicité est égale à $2J + 1 = 8$. Nous avons constaté que la GGA+U sépare entre huit (8)

états Gd occupés (4f) et huit (8) états inoccupés d'environ 3,08(eV). Les états occupés de Gd(4f) ne formaient que deux pics sont très importants selon la direction (up) haut au-dessous du niveau de Fermi, qui s'étend selon le rapport quantique (U_{Ocu}/U) $\approx 7/10$, cette zone est dominée par les états $f_{7/2}$ qui sont totalement occupés par sept (7) électrons correspondent au moment magnétique positif. On peut voir aussi que la plus grande occupation située dans l'orbitale hybride [Gd(A₂), Gd(T₂), Gd(T₁), O(p)] à -1.549(eV) loin du niveau de fermi. Alors que les états inoccupés de Gd(4f) sont formés deux pics étroits selon la direction bas (down) des états $f_{(7/2)}$ qui s'étend selon le rapport quantique (U_{Uno}/U) $\approx 3/10$ au-dessus du niveau de Fermi dans la bande de conduction profonde (CB). Ces résultats suggèrent que l'état de valence ionique correspondant du gadolinium dans le composé Ba₂GdNbO₆ est devienne Gd³⁺, où l'état de spin élevé étant (4f^{7↑}, S = 7/2), nous concluons que la base inférieur niveau d'énergie est ⁸S_{(7/2)↑}. Aussi ce résultat implique que le demi-rempli ici Gd(4f⁷) est responsable du comportement des semi-conducteurs. La formule moléculaire de Ba₂GdNbO₆ dans la symétrie de l'état base (Fm-3m, no.225) est (Ba₂²⁺Gd³⁺Nb⁵⁺O₆²⁻).

Pour le deuxième composée Ba₂SmNbO₆, Dans tous les figures DOS, l'énergie est comptée à partir de l'énergie de Fermi, nous pouvons voir que l'état Sm(5p) dominé à l'énergie la plus basse à -20,02 (eV) et -15,5(eV), où la bande de -12.93(eV) à -12.27(eV) est principalement occupé par les états Ba(4p). La bande s'étendant de -5,54(eV) à -1,72(eV) composée principalement d'états O(2p) s'hybridait avec beaucoup moins d'électrons dominants Nb(4d) et Sm(4f). Il est intéressant de noter que l'état fondamental du Ba₂SmNbO₆ a une nature ferromagnétique demi-métallique (FM-HM), parce que le total DOS (lignes noires) du canal de direction haut (up-spin) chevauche fortement le niveau de Fermi, tandis que le canal de la direction bas (down-spin) forme un écart d'environ 3,333(eV) autour du niveau de Fermi, résultant en une polarisation complète

(100%) des porteurs de charge, utilisable dans les dispositifs magnéto-électroniques et de spin-tronique. Nous avons trouvé que le GGA+U sépare six (6) états Sm (4f) occupés et huit (8) états inoccupés d'environ 2,67(eV). Les états (f) occupés forment deux pics étroits dans la bande ascendante au niveau de Fermi, qui vont de -0,56(eV) à 0,25(eV). Le couplage spin-orbites contribue de manière significative à la division des états d'environ 0,4(eV). Les deux pics au voisinage du niveau de Fermi sont dominés par les états $f_{5/2}$ complètement occupés par cinq (5) électrons, tandis que les états (f) inoccupés sont formés par des états $f_{7/2}$ étroits de l'ordre de 0,83(eV) au-dessus du niveau de Fermi dans la bande de conduction profonde (CB), et le moment magnétique de 5(μ B) (provient principalement de l'ion Sm^{3+} uniquement) dû à la couche 4f demi-remplie. Les états de valence ionique correspondants du samarium dans le composé $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ devienne $\text{Sm}^{3+}(4f^{5\uparrow})$, où le niveau d'énergie le plus bas est ${}^6\text{H}_{(5/2)\uparrow}$. Ce résultat implique que le partiellement rempli ici $\text{Sm}(4f^5)$ est responsable de demi-métal propriété. La formule moléculaire de $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ dans l'état fondamental est $(\text{Ba}_2^{2+}\text{Sm}^{3+}\text{Nb}^{5+}\text{O}_6^{2-})$.

4. Les Propriétés élastiques

- Dans ce travail, nous voulons focus sur l'étude des propriétés mécaniques des composés double pérovskite de la famille $\text{Ba}_2\text{LnNbO}_6$ où le phénomène de distorsion octaédrique contribue à la stabilité, dans ce cas les deux composés ($\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$) adopte les symétries suivant : la structure tétragonale (I4/m, No.87) et monoclinique (P2/m, No.10) respectivement. En raison de la difficulté de calculer dans la phase monoclinique (calcul très lourd), nous avons choisi le composé $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ seulement comme échantillon des autres composés de la famille BaLnNbO_6 , afin d'étudier les propriétés mécaniques pour les deux symétries [(Fm-3m, no.225) où le

phénomène de distorsion octaédrique ne contribue pas à la stabilité et (I4/m, No.87) où le phénomène de distorsion octaédrique contribue à la stabilité].

- Les constantes élastiques sont positives et satisfont aux conditions ci-dessus. Ceci suggère que ce semi-conducteur est un composé mécaniquement stable, et ce résultat signifie que le phénomène de distorsion octaédrique augmenter le nombre des constantes élastiques indépendantes de trois (3) pour la structure de base dans la symétrie (Fm-3m, No.225) à six(6) pour la structure fondamentale dans la symétrie (I4/m, No.87).
- Selon les résultats des calculs (B/G=4.44) pour le double perovskite $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ dans l'état fondamental, mais pour la structure de base cubique idéale (B/G=2.52), on peut déduire que ce composé présente une très grande ductilité sous l'influence des effets mécaniques externes, c'est-à-dire le phénomène de distorsion octaédrique augmenter la ductilité du composé.
- Selon les résultats des calculs $E=98(\text{GPa})$ pour le double perovskite $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ dans l'état fondamental, la valeur n'est pas géniale et plus proche des valeurs listé dans le tableau (3.12). Donc le composé adopte quelque résistance pour un effort de flexion dans la structure fondamentale (I4/m, No.87) où le phénomène de distorsion octaédrique contribue à la stabilité, mais pour la structure cubique idéale la valeur est doublée $E=165(\text{GPa})$, on dit que le composé est très rigide.
- Selon les résultats des calculs ($\nu=0.39$) et ($\nu=0.39$) pour le double perovskite $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ dans la structure fondamentale de symétrie (I4/m, No.87) et la structure de base (Fm-3m, No.225) respectivement, ces valeurs est située entre les deux valeurs limites pour les cristaux ioniques. Donc, ce matériel $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ possède des liaisons largement ioniques et les forces

interatomiques sont des forces centrales, quand le phénomène de distorsion octaédrique contribue à la stabilité.

- La valeur de (A_e) pour Ba_2GdNbO_6 répertoriée dans le tableau (3.13) indique que le matériau élastiquement est plus proche à l'état isotrope avec une valeur de ($A_e = 0.945$) pour la structure fondamental de symétrie ($I4/m$, No.87), mais pour la structure de base ($Fm-3m$, No.225) le matériau est anisotrope avec une valeur de ($A_e = 1.2$).
- Notre résultat ($A_{c/a}=9.26$) révèle que la compressibilité le long de l'axe (c) est largement supérieur à celui le long de l'axe (a), à cause du phénomène de distorsion octaédrique. Les systèmes tétragonaux sont décrits par deux facteurs anisotropes de cisaillement différents A_{001} et A_{100} (ou équivalent A_{010}). Notre résultat ($A_{001}=1.028$ et $A_{100}=0.951$) révèle que l'anisotropie de cisaillement pour $\{001\}$ plans est considérablement plus élevée par rapport aux plans $\{100\}$ pour Ba_2GdNbO_6 à l'état fondamental.
- Selon les résultats des calculs représentés dans le tableau (3.14), ($\theta_D = 310$ K) pour le double perovskite Ba_2GdNbO_6 dans l'état fondamental, cette valeur de la température acoustique de Debye est très proche à la température ambiante (300K), et la double perovskite Ba_2GdNbO_6 a une réponse vibrationnelle maximum plus proche a la température ambiante quand le phénomène de distorsion octaédrique contribue à la stabilité. Mais pour la structure de base cubique idéale ($Fm-3m$), la température acoustique de Debye est très élevé de la température ambiante ($\theta_D = 409$ K). Donc le phénomène de distorsion octaédrique qui change la structure du matériau de cubique idéale vers la structure tétragonale, conduire à une réduction de la température acoustique de Debye.

Les Références

- [1]: P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
[2] :F.S. Galasso (Ed.): Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds, Pergamon Press, Oxford, 1969 (and references therein).
[3] :P.W. Barnes: Exploring structural changes and distortions in quaternary perovskites and defect pyrochlores using powder diffraction techniques, Thesis (PhD), The Ohio State University, 2003.
[4]:-----
[5] :C.J. Howard, H.T. Stokes, Acta Crystallogr. B 54 (1998) 782.
[6] : V.M. Goldschmidt, Naturwissenschaften, **1926**, 14, 477.
[7]: V. M. Goldschmidt, Geochemistry, ed. 2. Oxford Univ. Press, Oxford (1958).
[8]: Lavat, A. E.; Baran, E. J. Vibrat.32(2).167-174. (2003).
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2031\(03\)00059-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2031(03)00059-6).

- [9] :W. Meng, A.V. Virkar, J. Solid State Chem. 148 (1999) 492.
 [10] : Kreuer 2003; Lin et al. 2008b.
 [11] : W.T. Fu, D.J.W. IJdo / Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 1022–1028.
 [12] :P.J. Saines, B.J. Kennedy, M.M. Elcombe, J. Solid State Chem. In Press.
 [13] :U. von Wittmann, G. Rauser, S. Kemmler-Sack, Z. Anorg. Allg.Chem., **1981**, 482, 143.
 [14] : P.M. Woodward, Acta Crystallogr. B 53 (1997) 32.
 [15] : C.J. Howard, B.J. Kennedy, P.M. Woodward, Acta Crystallogr. 59 (2003) 463.
 [16] :S. Pei, J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, D.G. Hinks, D.R. Richards, A.W. Mitchell, J.M. Newsam, S.K. Sinha, D. Vakmin, A.J. Jacobson, Phys. Rev. B 41 (1990) 4126.
 [17]:S. Dimitrovska et al. / Central European Journal of Chemistry 3(1) 2005 198–215.
 [18]: Choo, W. K.; Kim, H. J.; Yang, J. H.; Lim, H.; Lee, J. Y.; Kwon, J. R.; Chun, C. H. Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, Number 9B, vol.32, 4249. (1993).
 [19] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat (Wien, Austria).
 [20] :E. WIMMER. Computational methods for atomistic simulations of materials. [http://www.accelrys.com/technology/qm/erich/\(2000\)](http://www.accelrys.com/technology/qm/erich/(2000)).
 [21] : P. Kiréev, ' la physique des semi-conducteur ', Ed. Mir. Moscou (1979).
 [22] :M. Born, j. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
 [23] :D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philo.Soc.24,89 (1928).
 [24]:V. Fock, Z. Phys 61, 126, 795 (1930).
 [25] : A. Zunger, A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16,2901 (1977).
 [26] :J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
 [27] :L.H.Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc. 26, 376 (1930).
 [28] :E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
 [29] :P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
 [30] :J. P. Perdew, Wang Y. Phys. Rev. B 4513 244 (1992).
 [31] :W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 137,1697 (1965).
 [32] : D. M. Ceperly, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. B 23, 5048 (1980).
 [33] :L. Hedin, B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
 [34] :J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Perdreson, D. J. Singh, C . Fiolhais, Phys. Rev. B 43,6671 (19992).
 [35] :J. P. Perdew, Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
 [36]: J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B. 33, 8800 (1986).
 [37] : J. P. Perdew in , (Electronic structure of solid), AcademieVerlag, Berlin 11 (1991).
 [38] :F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
 [39] :J. C. Slater, (Quantum theory of molecules and solids),V 2, Ch. 8 (1965).
 [40]:C. Herring, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
 [41] :J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
 [42] :J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).
 [43] :F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
 [44]:O. K. Andersen, Phys. Rev. B. 12, 3060 (1975).
 [45] :J.C.Slater, Advances in quantum chemistry 1,35 (1964).
 [46] :E.Wimmer, H.Krakauer, M.Weinert, A.J.Freeman, Phys.Rev.B 24, 864 (1981).
 [47] :D. D. Koelling, G. O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
 [48] :T. Takeda, J. Kubler, J. Phys. F 5, 2041 (1979).
 [49] : D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
 [50] :S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
 [51] :D. D. Koelling, B. N. Harmon, J. Phys. C10, 3107 (1977).
 [52] :F. Rosicky, P. Weinberg, F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
 [53]A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, computational Materials Science 39 (2007) 709–712.
 [54] A. Mokhtari and H. Akbazadeh, physical B 324 (2002) 305.
 [55] :T. L. Louks (The augmented plane wave method), Benjamin, New York (1967).
 [56] :D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).

- [57] :M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [58] :R. C. Singleton, IEEE Trans. AudioElectroacoust. AU 17,93 (1969).
- [59]:A.D.Math.Comp.17, 361 (1963).
- [60]:L. F. Mattheiss, D. R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [61]:E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- [62] :W. Kohn, Phys. Rev. 74, 1763 (1948).
- [63] :D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [64] :S. Goedecker, K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [65]:P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin, K. Schwarz, Phys. Rev. B 46,1321 (1992).
- [66] :L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [67]:J. Petru, L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [68]:D. J. Shaughnessy, G. R.Evans, M. I. Drby, J. Phys. F 14,1671 (1987).
- [69]:D. J. Singh, (Planewavespseudopotentials and the LAPW method) Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [70] :P.Blaha, K.Schwarz, R.Augustyn, Computer Code WIEN93,Technical University.
- [71]:K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, (Charge distribution and electric-filed gradients in YbaCuO, Phys. Rev. B 42,2051 (1990).
- [72]:B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, (ab-initio calculation of electric-filed-gradient tensors of forsterite), Am. Mineralogist, 81, 545 (1996).
- [73]:B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Frustrated H-induced instability of Mo (110), Phys. Rev. Lett 74, 1387 (1995).
- [74]:X. G. Wang, R. Schlögl, M. scheffler, Phys. Rev. Lett 81,1038 (1998).
- [75]:P.Dufek, P.Blaha, K.Schwarz, “Determination of the nuclear quadropole moment of 57 Fe”, Phys. Rev.Lett 75,3545 (1995).
- [76] :P.Blaha,K.Schwarz, P.Dufek, J.Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [77] : W.T. Fu, D.J.W. IJdo / Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 1022–1028.
- [78]:S. Dimitrovska et al. / Central European Journal of Chemistry 3(1) 2005 198–215.
- [79]: Chen Y H, Zhang B. W, Zhang C R, Zhang M L, Kang Land Luo Y. C 2014 Chin. Phys. Lett. **31** 063101.
- [80]: Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).
- [81]: Z Szotek Z, Temmermann W M, Svane A, Petit L, Stocks G M and Winter H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 054415
- [82]: Tran F, Kunes J, Novak P, Blaha P and Marks L D 2008Comput. Phys. Commun. **179** 784.
- [83] : Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C Jand Sutton A P 1998 Phys. Rev. B **57** 1505 9
- [84] :Sabiryanov R F and Jaswal S S 1997 *Phys. Rev. B* **55** 4117.
- [85] :Harmon B N, Antropov V P, Liechtenstein A I, Solovyev I V and Anisimov V I 1995 *J. Phys. Chem. Solids* **56** 1521.
- [86] : Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** 244
- [87] : Anderson O L 1995 *Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science* (New York: Oxford University Press)
- [88]:file:///C:/Documents%20and%20Settings/poste11/Mes%20documents/Downloads/co200012w_si_001.pdf
- [89] :Ce théorème, dû à J.H.Van LEEUWEN, est étudié par j.H. VAN VLECK, Electric and Magneticsusceptibilities, oxford, 1932, pp.94-104.
- [90] :C.Kittel, Introduction to solid state Physics, 6th Ed.p(504) (Wily, New York, 1972 pour une demonstration voir [Born,pp.164 et 370].
- [91] : C. Kittle introduction à la physique de l'état solide 3ème édition. pp.(504-507) .(1972).
- [92] :L.PAULING et E.B. WILSON, introduction to quantum mechanics, McGraw-Hill,1935, pp239-246.
- [93] :C.DOMB dans Magnetism, Vol.2A,G.T.Rado et H.Suhl, eds, Academic press, 1965.
- [94] :C.Kittle introduction à la physique de l'état solide 3ème édition. Chapitre .15 .p.510, tableau.2 .(1972).

- [95] :Lehmann, G. and Tant. M., on the numerical calculation of the density of states and related properties, *Phys. Status Solidi B*54, 469 (1972).
- [96] :James D.Pack and Hendrik J. Monkhorst. *Phys. Rev* 16-1748 (1977).
- [97]: Cai L G, Liu F M, Zhong W W and Zhang D 2013 *Chin.Phys. Lett.* **30** 053601
- [98] :C.Kittel, Introduction to solid state Physics, 6th Ed. P.135.(Wily, New York, 1986.
- [99] :C.Kittel, Introduction to solid state Physics, 6th Ed. P.(136-138).(Wily, New York, 1986.
- [100] :C.Kittel, Introduction to solid state Physics, 6th Ed.p(138-140)(Wily, New York, 1972.
- [101] : J.F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon: Oxford (1957).
- [102] :C.Kittel, Introduction to solid state Physics, p.(141-142). (Wily, New York, 1972.
- [103] :C.Kittel, Introduction to solid state Physics, p.(144-146). (Wily, New York, 1972).
- [104]:Tetra-elastic http://www.wien2k.at/reg_user/unsupported/
- [105] E. Ziambaras and E. Schröder, *Phys. Rev. B* 68, 064112 (2003).
- [106]F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30, 244 (1944).
- [107]Bouhemadou, Khenata, Chegaar et Maabed, 2007; Pan, Xia, Ye, & Ding, 2012; Ponce, Casali, &Caravaca, 2008.
- [108]Clark et al., 2005; Perdew et Zunger, 1981.
- [109]Roknuzzaman& Islam, 2013.
- [110]: R.Hill, *Proc. Phys. Soc. London*, 65,350(1952).
- [111]: A. Reuss.*Z. Angew.Math.Mech*, 9,49 (1929).
- [112] : S.F. Pygh. *Philos.Mag*, 45, 823 (1954).
- [113] :E.Schreiber, O.L. Anderson, N .Soga, *Elastic Constants And their Measurements McGraw-Hill*, New York (1973).
- [114] *O. L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids* 24, 909 (1963).
- [115]: Anderson O L 1963 *J. Phys. Chem. Solids* 24 909.
- [116]: Schreiber E, Anderson O L and Soga N 1973 *Elastic Constants and Their Measurements* (New York: McGraw-Hill) .
- [117]: Yen-Kuo, Bo-Ting, Lion, Sheng-HorngYen, Han, -Yen Chu, *Optics communications* 237, 363-369 (2004).