



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

En chimie de Matériaux

Présenté et soutenu par :

Chahra zed Aouragh

Le : jeudi 24 Septembre 2020

Etude *ab initio* des propriétés structurales et électroniques de la pérovskite PbZrO_3

Jury :

<i>Dr</i>	<i>Nadjib Melkemi</i>	<i>MC/A</i>	<i>Université de Biskra</i>	<i>Président</i>
<i>Dr</i>	<i>Abdelhakim Chadli</i>	<i>MC/B</i>	<i>Université de Biskra</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>DR</i>	<i>Rachid Makhloufi</i>	<i>MC/B</i>	<i>Université de Biskra</i>	<i>Examineur</i>

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Remerciements

Je remercie en premier lieu ALLAH (ﷻ) le tout puissant qui m'a offert santé, courage, patience et volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Ce travail a été effectué dans Laboratoire de recherche Chimie Moléculaire et Environnement de l'Université Mohamed Khider-Biskra, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie.

*Je tiens tout d'abord à adresser mes plus vifs remerciements à mon encadreur **Dr. Abdelhakim Chadli** maitre de conférences *B* pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent malgré les obstacles imposés par la pandémie Corona (COVID- 19), ses lectures attentives, ses conseils judicieux et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.*

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury pour le temps et l'énergie qu'ils ont dédiés à la lecture et à la correction de mon manuscrit et d'acceptant d'examiner mon travail.

Enfin, j'exprime mes chaleureux remerciements à ma famille qui a toujours été à mes côtés et qui ont toujours encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Dédicace Dédicace

Je dédie mon travail à

Les plus chères personnes dans ma vie :

Ma mère (warda) et mon père(djimi).

Mon seul frère Dr. Abdelraouf.

Mes sœurs et ses enfants.

A tous mes amis, en particulier ma proche amie Bouthaina tria.

Chahra zed

Table des matières

Introduction générale.....1

Références3

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites.....4

I. Introduction.....4

 I.1. La structure cristalline de pérovskite ABO_3 4

 I.2. Distorsions de la structure pérovskite idéale.....6

 I.3. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite.....6

 I.4. Stabilité de la structure pérovskite7

 I.4.1. Condition géométrique.....7

 I.4.2. L'ionicité de liaison anion-cation.....8

 I.5. Les type des pérovskites.....8

 I.1.a Pérovskite tétragonale.....8

 I.5.b Pérovskite rhomboédrique.....9

 I.5.c Pérovskite orthorhombique.....9

 I.5.d Pérovskite monoclinique et triclinique.....11

 I.5.e Pérovskites polymorphes.....11

II. Les propriétés des pérovskites et leurs applications.....11

 II.1. Propriété électronique.....11

 II.2. Propriété électro-optique.....12

 II.3. Propriété piézoélectrique.....13

 II.4. Propriété pyroélectrique.....13

 II.5. Propriété ferroélectrique.....14

 II.6. Propriété ferromagnétique.....15

III. Méthodes de synthèse des pérovskites ABO_316

 III.1. Synthèse par voie solide (céramique).....17

 III.2. Synthèse par voie liquide (sol gel).....19

 III.3. Synthèse par méthode co-précipitation.....20

Références... ..21

Chapitre II : le cadre théorique.....24

I. Introduction.....	24
II. Fondements de la chimie quantique.....	24
II.1. Equation de Schrödinger.....	24
II.2. Opérateur Hamiltonien.....	25
III. Approximations de bases.....	25
III.1. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	25
III.2. L'approximation des électrons indépendants.....	26
III.3. L'approximation LCAO.....	27
IV. Méthodes de calcul.....	28
méthode ab initio.....	28
IV.1. La méthode de Hartree-Fock.....	28
IV.2. Méthodes Post Hartree-Fock.....	30
IV.2.1. Interactions de configurations.....	30
IV.2.2. Méthode de perturbation Møller-Plesset.....	32
IV.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT.....	32
IV.3.1. Fondements théoriques de la DFT.....	33
a. La densité électronique.....	33
b. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	33
c. Equation de Kohn-Sham.....	34
IV.3.2. Fonctionnelles utilisées (La Fonctionnelles d'échange et corrélation).....	35
a. Approximation de la densité locale (LDA).....	35
b. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	25
c. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	36
IV.4. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	37
❖ La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW).....	39
Le code Wien2k.....	40
Références	44
Chapitre III : propriétés structurales et électroniques du pérovskites PbZrO₃.....	47
I. Introduction.....	47
I.1. présentation de compose PbZrO ₃ (PZO).....	47
I.2. Procédures de calcul.....	48
I. 2.1. Détails de calcul.....	48

Table des matières

I.2.2. Test de convergence.....	50
II. Propriétés structurales de PbZrO_3	53
III. Propriétés électroniques de PbZrO_3	57
III.1. Structure de bande.....	57
III.2 : Effet de pression sur le gap énergétique.....	61
III.3 : La densité d'états électroniques.....	62
III.4 La densité de charge électronique.....	65
Références	66
Conclusion générale.....	68

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1 :	Représentation de la structure pérovskite ABO_3 par la maille élémentaire	4
Figure I.2 :	Arrangement tridimensionnelle des octaèdres BO_6 de la structure pérovskite	5
Figure I.3 :	Déplacement des cations B : a) un axe de tétrade $\pi/2$, b) un axe de triade $2\pi/3$, c) un axe dyade π	6
Figure I.4 :	Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure de pérovskite simple a) face de la maille cubique b) milieu de la maille cubique	7
Figure I.5 :	pérovskite $BaTiO_3$ quadratique et cubique	9
Figure I.6 :	Passage entre les différentes mailles à partir de la structure cubique idéale	9
Figure I.7 :	Structure orthorhombique de cristal $SrRuO_3$	10
Figure I.8 :	Présentation de la maille monoclinique de cristal $GdFeO_3$	10
Figure I.9 :	Transition de phase de dans $BaTiO_3$, $KNbO_3$	11
Figure I.10 :	Diagramme des bandes d'énergie des matériaux conducteur, semi- conducteurs, isolants	12
Figure I.11 :	Effet piézoélectrique d'un matériaux suivant l'axe vertical :a) direct b) inverse	13
Figure I.12 :	Polarisation dans les ABO_3 : déplacements atomiques correspondant à une transition de phase FE dans la direction z	14
Figure I.13 :	Organigramme des classes cristallines	15
Figure I.14 :	courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique	15
Figure I.15 :	Schéma présentant le processus de fabrication des céramiques	19
Figure II.1 :	Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer	26
Figure II. 2 :	Déterminant correspondant aux états fondamental et excités.	31
Figure II.3:	Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW	37
Figure II.4 :	Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).	38

Liste des figures

Figure II.5 : Organigramme du code Wien2K	43
Figure III.1 : Représentation de la supercellule :a) 80 atomes du PbZrO ₃ orthorhombique Pbam, b) maille cubique P _m ^{-3m} .	48
Figure III.2 : structure PbZrO ₃ orthorhombique présentée par le programme XCrySDen	50
Figure III.3 : L'étude de convergence de Etot en fonction de nkpt (R*Kmax=6.5)	51
Figure III.4 : L'étude de convergence de Etot en fonction de R*Kmax (nkpt =80)	52
Figure III.5 : Optimisation de l'énergie total en fonction de volume pour le composé PbZrO ₃ en utilisant l'approximation GGA	54
Figure III.6 : Optimisation de rapport b/a : E(Ry) = f(b/a)	55
Figure III.7 : Optimisation de rapport c/a : E(Ry) = f(c/a)	55
Figure III.8 : Première zone de Brillouin de réseau orthorhombique primitive(ORC) avec pointes de hautes symétries Γ -X-S-Y- Γ -Z-U-R-T-Z Y-T U-X S-R	58
Figure III.9 : a) gap indirect, b) gap direct	59
Figure III.10 : Structure de bande PbZrO ₃ en GGA, TB-mBJ	60
Figure III.11 : Variation de gap énergétique en fonction de volume pour PbZrO ₃	62
Figure III.12 : Densité d'état électronique total (TDOS) et partielles (PDOS) pour PbZrO ₃ calculées en employant la GGA	64
Figure III.13 : La densité de charge électronique du PbZrO ₃ dans le plan (110) en utilisant TB-mBJ présenté par XCrySDen	65

Liste des tableaux

tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Evolution des structures cristallines en fonction de facteur de tolérance	8
Tableau I.2	Applications des pérovskites avec leurs propriétés respectives	16
Tableau III.1	les Configurations électroniques et rayons R_{MT} des atomes Pb, Zr, O	49
Tableau III.2	L'étude de convergence de E_{tot} vs $nkpt$ ($R^*K_{max}=6.5$)	51
Tableau III.3	L'étude de convergence de E_{tot} vs R^*K_{max} ($nkpt=80$)	52
Tableau III.4	Paramètres structuraux du $PbZrO_3$	56
Tableau III.5	Caractéristiques géométriques de PZO phase orthorhombique : positions atomique expérimentales, théoriques	56
Tableau III.6	Positions des pointes spécifiques de haute symétrie de (ORC) dans l'espace réciproque de vecteurs de base b_1, b_2, b_3	58
Tableau III.7	Valeurs des gaps énergétique obtenu de structure $PbZrO_3$ pour les deux approximations (GGA, TB-mBJ)	61

Liste des abréviations

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory).

LCAO : Linear combination of Atomic Orbitals.

HF: Hartree-Fock.

CBS : Ensembles de bases complètes (Complete Basis Set).

CISD : Excitations simples et doubles.

Exc : Energie d'échange-corrélation (Exchange-Corrélation energy).

LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation).

GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).

TB-mBJ: Potentiel de Becke et Johnson Tran-Blaha modifié (Tran-Blaha modified Becke =Johnson Potentiel).

APW : Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Wave).

FP-LAPW : Ondes planes linéairement augmentées à Potentiel Total (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).

MT: Muffin-Tin.

R_{MT}: Rayon de Muffin-tin

AFE : Antiferroélectrique.

AFD : Antiferrodistortive.

PE : Paraelectrique.

NM : Non magnétique.

PBE : Perdew-Berk et Ernzerhof.

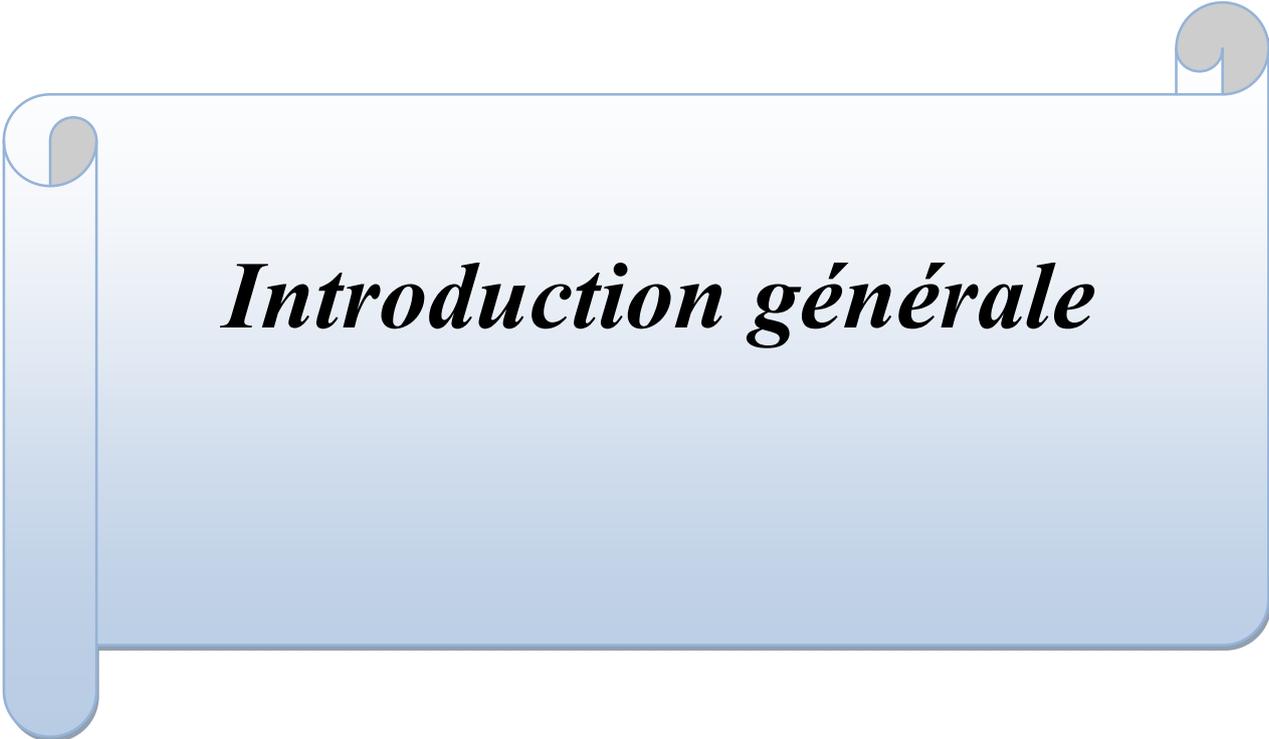
SCF : Champs Auto-Cohérente (Self-Consistent Field).

EOS : Equation d'état (Equation Of State).

ZB : Zone de Brillouin

TDOS/PDOS: Densité d'états totale / partielle (Total / Partial density of states).

ORC : Orthodromique.



Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Actuellement la science des matériaux est un domaine très actif et interdisciplinaire et joue un rôle très intéressant dans le développement technologique moderne et de la mise en œuvre de nouveaux matériaux solides et leurs propriétés physiques et chimiques caractéristiques telles que (structural, électronique, thermodynamique, etc..) d'application exploitable dans différents dispositifs. La recherche scientifique qui depuis ces dernières années sur de nouveaux domaines tels que les systèmes électroniques, optique, énergie, thermoélectrique...etc. Pour une compréhension fondamentale des propriétés des solides qui trouvent leur origine dans le comportement des électrons constituant et présentent au sein du système grâce à l'utilisation des méthodes théoriques de premiers principes « ab-initio qui signifie du tout début ». Les méthodes de simulation numériques jouent un rôle de l'explication des phénomènes quantiques et elles ont parfois pu remplacer des expériences qui étaient impossibles auparavant en laboratoire. Les méthodes ab-initio, reposent sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [1] sert à attribuer une méthode appropriée à la modélisation des matériaux solides et qui permet de calculer la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental en basant sur la théorie de la mécanique quantique qui ont besoin de constantes atomiques pour déterminer la structure électronique complexe contenant plusieurs atomes, molécules. La méthode de base dans le cadre DFT c'est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes la plus précises et efficace pour calculer la structure électronique avec un avantage de peut traiter un grand nombre d'atomes.

Depuis très longtemps les oxydes de structure pérovskite ABO_3 où A un alcalin ou alcalin terreux et B un métal de transition suscitent beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques et aussi résistent en grande partie dans les distorsions structurales à basse température, vu la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les propriétés intrinsèques du matériau pérovskite peuvent changer par modifications de leurs éléments, offrant ainsi une multitude de propriétés physiques (isolants à large bande, semi-conducteurs, capteurs, conducteurs ioniques, métalliques et supraconducteurs) en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B [2, 3], transition métal-isolant, piézo-électrique/ferroélectricité [4-5]. D'autres parts, les combinaisons possibles des alliages pérovskites avec l'introduction des divers atomes peuvent être exploitées dans divers domaines d'applications technologiques du point de vue étude théorique et expérimental : mémoires non volatiles, mémoires à accès aléatoire (DRAM),

Introduction générale

doubleurs de fréquences, condensateurs, sonars piézoélectriques, capteurs ultrasoniques, technologie de puissance, radiocommunication, médecine, dispositifs piézoélectriques de surveillance et de sécurité L'utilisation des Oxydes pérovskites dans les applications technologiques s'accompagne naturellement d'un intérêt sans cesse renouvelé pour la connaissance des propriétés de cette famille de matériaux [6]. Parmi que la ferroélectricité à été observée dans l'oxyde BaTiO₃. Le zirconate de plomb de formule chimique PbZrO₃ est considéré comme le matériau antiferroélectrique modèle, La séquence des transitions de phases du PbZrO₃ a déjà fait l'objet de nombreuses discussions au niveau expérimental et théorique. Il est maintenant admis que, (i) à basse température le PbZrO₃ est dans la phase stable orthorhombique antiferroélectrique centrosymétriques *Pbam* (AFD/AFE), (ii) autour de 230C° il stabilise dans la phase rhomboédrique ferroélectrique *R3m* et (iii) au-delà de 235C° il cristallise dans la phase cubique pérovskite idéale *Pm⁻3m* [7]. L'objectif de ce mémoire est l'étude théorique des propriétés structurales et électroniques de pérovskite PbZrO₃ dans la phase orthorhombique en utilisant le code de calcul wien2k où le potentiel d'échange et de corrélation à été traité par l'approximation du gradient généralisée (GGA) plus l'approximation TB-mBJ (Becke-Johnson modifié).

La présente de mémoire en plus de introduction général et de conclusion se composent de 3 chapitres manuscrit est organisé de la manier suivant :

- Le premier chapitre, c'est l'état de l'art on présent de manière général les matériaux pérovskite.
- La deuxième chapitre, c'est le cadre théorique consacré aux fondements dans sa premier partie en présent le fondement de la théorique de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les approximations d'échange- corrélation de basse : LDA (approximation de la densité local), GGA (approximation du gradient généralisé), TB-mBJ (approximation Tran–Blaha modified Becke–Johnson), pour la deuxième partie on présente une description de la méthode LAPW.
- La troisième chapitre, c'est les résultats et discussions des différentes propriétés structurales et électroniques de PbZrO₃ ainsi qu'une comparaison avec certaines données expérimentales et autres résultats théoriques.

Références

[1] : **P. Hohenberg and W. Kohn**, Phys. Rev. 136, B864, (1964).

[2] : **D.M.Smyth**. Rev. Mater.Sci, 15.329, (1985).

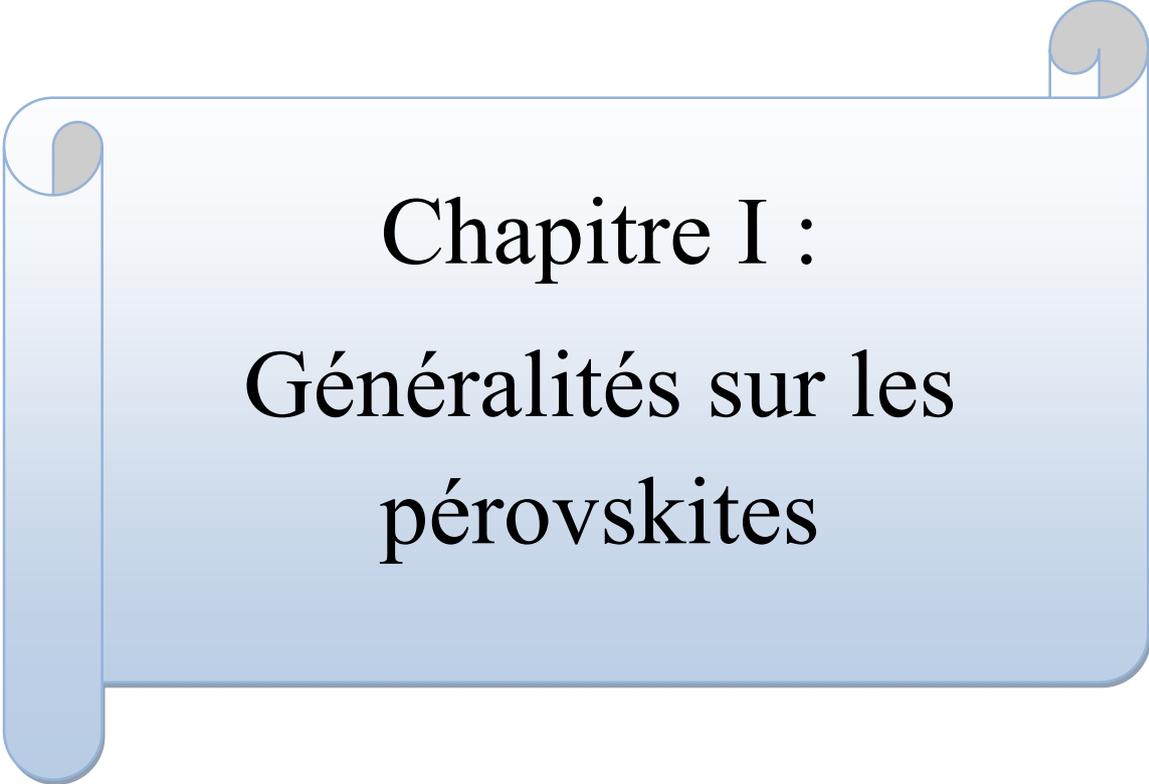
[3] : **N.Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori**, Electronic conduction un oxides, Springer –Verlag, Berlin, (2000).

[4] : **H. Fu, R. E. Cohen**, Nature A 403, 281 (2000).

[5] : **Y. Yamasaki, H. Sagayama, N. Abe, T. Arima, K. Sasai, M. Matsuura, K. Hirota, D. Okuyama, Y. Noda, Y. Tokura**, Phys. Rev. Lett. 101, 097204 (2008).

[6] : **S.Benotmane**, (2013), Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO₃, Mémoire de master, Université Dr. Tahar Moulay de Saida, Saida.

[7] : **A. Safari**, (2013), Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectrique de structure pérovskite, thèse de doctorat, Université de liège, France.



Chapitre I :
Généralités sur les
pérovskites

I. Introduction

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement tous général de ces matériaux [1].

Les oxydes mixtes sont classés en plusieurs familles parmi lesquelles on distingue les pérovskites dont le nom provient du minéral $CaTiO_3$. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte **Lev AleKsevich von Perovski** [2].

I.1. La structure cristalline de pérovskite ABO_3

Les matériaux qui possèdent la structure cristalline pérovskite, comme $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, peuvent être regroupées sous la formule chimique générale ABO_3 où A et B sont des cations métalliques et O un anion, possèdent la structure pérovskites. Dans la maille élémentaire cubique de la structure pérovskite idéale est décrite par le paramètre de maille ($a \approx 4 \text{ \AA}$) de groupe d'espace $Pm3m$.

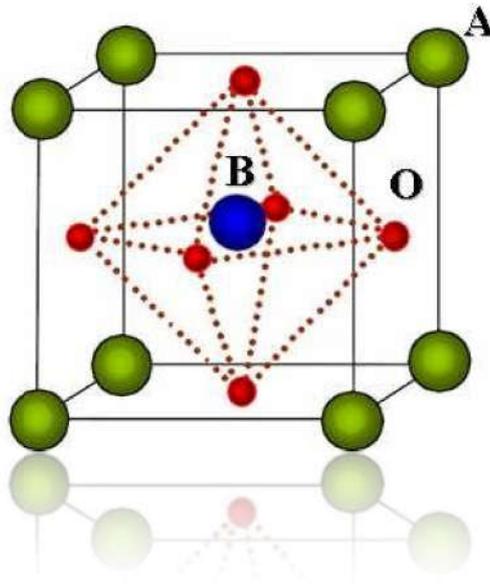


Figure I.1 : Représentation de la structure pérovskite ABO_3 par la maille élémentaire.

Les sites A peuvent être occupés par une vingtaine d'éléments chimiques (principalement Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} et les terres rares). Près de cinquante éléments peuvent se placer en position B, les plus gros cations A sont placés aux sommets du cube $(0, 0, 0)$; avec un nombre de coordination 12, le plus petit cation B au centre de cube $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; de charge plus importante avec un nombre de coordination 6, et les anions O situés au centre de chaque face du cube $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; forment un octaèdre régulier [3]. (Figure I.1)

Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est cubique simple centro symétrique, c'est une structure tridimensionnelle qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact qui interdit quasiment la formation de compositions Interstitielles. C'est pour cela qu'il est facile de la décrire comme un réseau d'octaèdres BO_6 , reliés entre eux par les sommets, comme le montre dans la (figure I.2) [4].

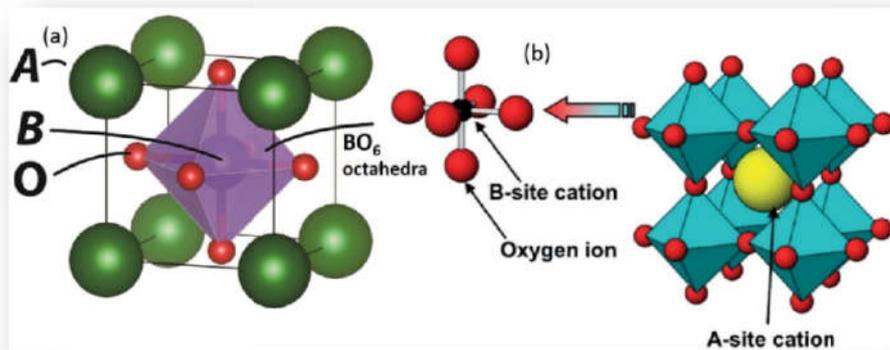


Figure I.2 : Arrangement tridimensionnel des octaèdres BO_6 de la structure pérovskite.

Il existe deux catégories de pérovskite en fonction de types d'atomes qui occupent les sites A et B :

- **Les structures pérovskites simples**

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome comme : SrTiO_3 , BaTiO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 ...

- **Les structures pérovskites complexes**

Ce sont les structures ABO_3 dont l'un des deux sites A et B est occupé par deux types d'atomes comme : $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$... [5]

I.2. Distorsions de la structure pérovskite idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 . Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ sont non polaires. Les phases polaires, elles appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin [6].

Pour préserver un degré maximum de symétrie, le déplacement de cations doit être suivant l'un des axes de symétrie de l'octaèdre (**figure I.3**) :

- les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.
- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.

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

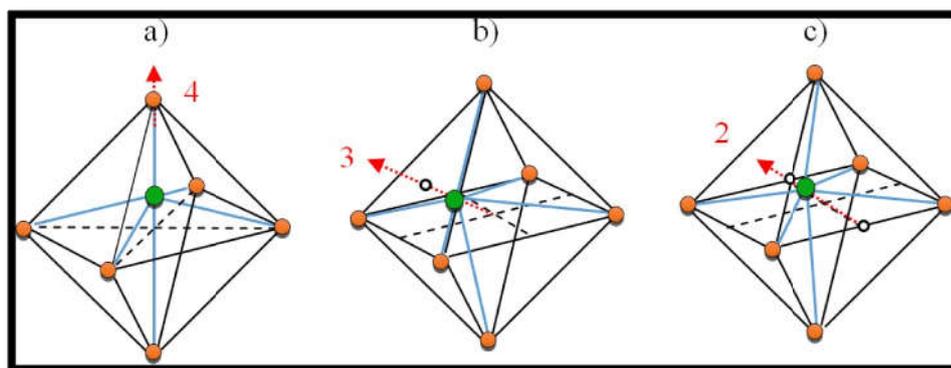
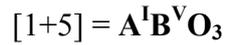


Figure I. 3 : Déplacement des cations B : a) un axe de tétrade $\pi/2$, b) un axe de triade $2\pi/3$, c) un axe dyade π [7].

I.3. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Pour former un oxyde de structure pérovskite, les cations (A^{m+} , B^{n+}) doit être attribués à certaine considération, la somme des $(m+n)$ des cations égale à +6 pour que la charge de système devient nulle, pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite sur la base des valences cationiques :



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type : $A_{1-x}A'_xBO_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$, $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$, $A_2BB'O_3$, etc....

I.4. Stabilité de la structure pérovskite

Selon le type de cations A et B la stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

I.4.1. Condition géométrique

Goldschmidt [8] a défini un critère géométrique, appelé facteur de tolérance t ou de Goldschmidt, qui tient compte de la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite, selon l'équation suivante :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad \text{Ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \times d_{B-O}}$$

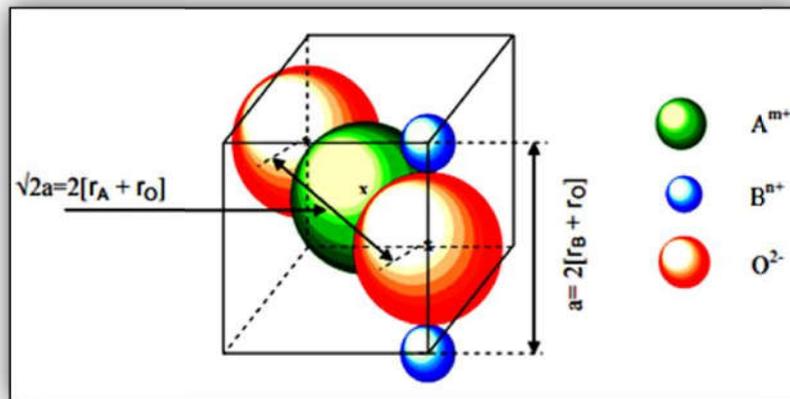


Figure I.4 : *Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure de pérovskite simple a) face de la maille cubique b) milieu de la maille cubique.*

R_A , R_B , R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B, O respectivement d_{A-O} , d_{B-O} sont les distances cation- oxygène.

D'après ce critère, l'empilement de la structure pérovskite est parfait (cubique) si t égale 1, les distorsions de la phase pérovskite sont remarquables si le facteur de tolérance est situé entre les deux valeurs 0,75 et 1. J. B. Phillip *et al.* [9] ont résumés l'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme suit (Tableau I.1) [10]:

Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de facteur de tolérance.

$t > 1.06$ hexagonal Exp : PbTiO ₃	0.75 < t < 1.06 Pérovskite			$t < 0.75$ Ilménite
	0.99 < t < 1.06 Cubique Exp : SrTiO ₃	0.96 < t < 0.99 Distorsion Rhomboédrique Exp : LaCO ₃ , BaFeO ₃	0.75 < t < 0.95 Distorsion Orthorhombique Exp : GdFeO ₃	

I.4.2. L'ionicté de liaison anion-cation

Le second critère de stabilité, de la structure pérovskite ABO₃, concerne le degré d'ionicté de la liaison anion-cation.

La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling [11] :

$$\Delta E = (X_{A-O} + X_{B-O})/2$$

X_{A-O} : la différence d'électronégativité entre A et O.

X_{B-O} : le différence d'électronégativité entre B et O.

Des valeurs de ΔE élevées favorisent la stabilité thermique de la structure pérovskite.

I.5 Les type des pérovskites

Peu d'études menées sur les pérovskites montrent une symétrie idéale cubique, hormis les cas où le matériau est traité à très haute température [12]. Ainsi, il est démontré que la symétrie de ces oxydes est, en majorité, orthorhombique ou rhomboédrique, et, dans des cas plus rares, tétragonale ou monoclinique [13]. La symétrie idéale cubique subit des distorsions (élongation, déformation) à cause de divers paramètres.

I.1.a Pérovskite tétragonale

Une déformation en structure tétragonale comme la pérovskite BaTiO₃ Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique dont la structure à température ambiante [14] est quadratique de groupe d'espace P4mm avec les paramètres de maille : a = 3,986 Å et c = 4,026 Å. Cette structure dérive de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres TiO₆. Ces déformations sont dues aux déplacements des atomes Ti [15].

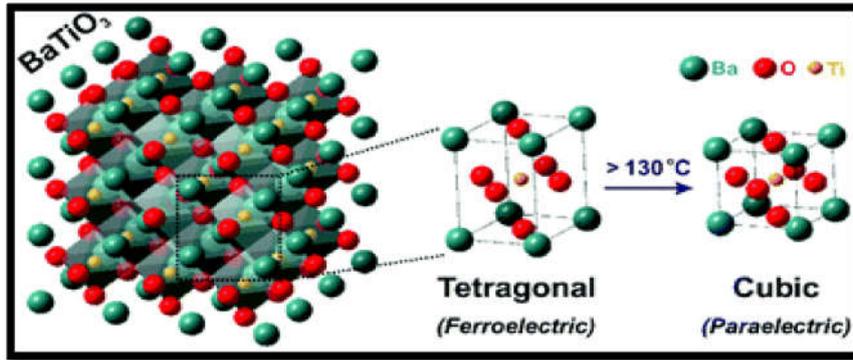


Figure I.5 : pérovskite $BaTiO_3$ quadratique et cubique.

I.5.b Pérovskite rhomboédrique

La structure rhomboédrique est due à une rotation des octaèdres BO_6 autour de la direction cubique $[111]$. La maille élémentaire contient deux unités formulaires ($z = 2$) de ABO_3 . La maille rhomboédrique est la maille élémentaire d'une maille primitive hexagonal contenant six unités formulaires de ABO_3 dont les paramètres de maille sont $a_H = b_H = \sqrt{2}a_C$ et $c_H = 2\sqrt{3}a_C$, où a_C est le paramètre de la maille cubique (figure I.6). Les paramètres de la maille rhomboédrique a_R et α_R sont reliés à ceux de la maille hexagonale par les relations [16] :

$$a_R = \frac{1}{3}\sqrt{3a_H^2 + c_H^2} \quad ; \quad \sin\left(\frac{\alpha_R}{2}\right) = \frac{3}{2\sqrt{3 + \frac{c_H^2}{a_H^2}}}$$

Avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples de structure rhomboédriques sont $LaCoO_3$, $PrAlO_3$, etc...

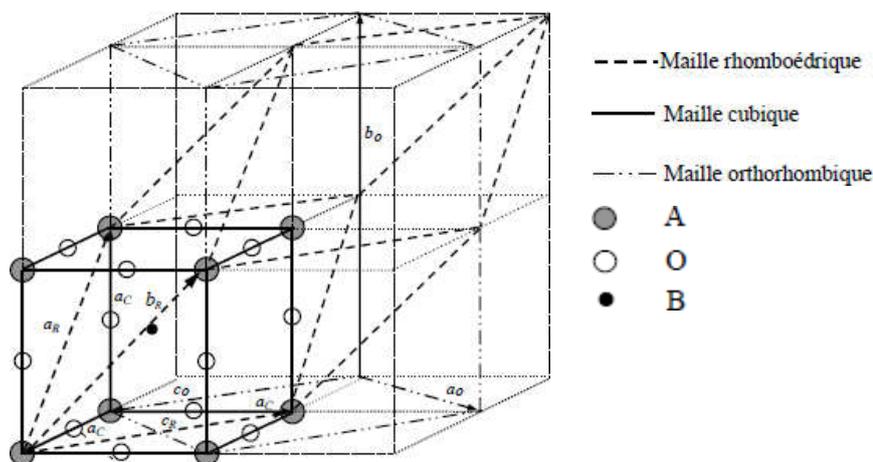


Figure I.6 : Passage entre les différentes mailles à partir de la structure cubique idéale [16].

I.5.c Pérovskite orthorhombique

Cette structure est généralement décrite soit dans le groupe d'espace $Pnma$ soit celui de

Pbnm. Cette structure est due à la distorsion de la structure cubique idéale le long de la diagonale de la face du cube ce qui nous amène à une maille élémentaire contenant quatre unités formulaires ($z = 4$) de ABO_3 (**figure I.6**). La maille est décrite comme un parallélépipède d'axe $a \approx b \approx \sqrt{2}a_c$ et $c \approx 2a_c$, où a_c est le paramètre de la maille cubique [16]. Exemples des matériaux adoptants la structure orthorhombique distordue $LaMnO_3$, $LaRhO_3$, $NaMgF_3$, $SrRuO_3$, etc.....

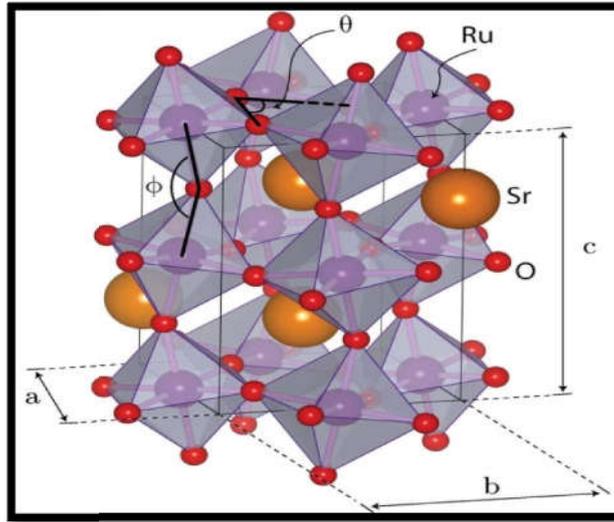


Figure I.7 : Structure orthorhombique de cristal $SrRuO_3$ [17].

I.5. d Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires monocliniques ($BiMnO_3$, $BiScO_3$) ou tricliniques ($AgCuF_3$ et $CsPbI_3$, $PbSnO_3$, $BiCrO_3$, etc.) ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans d'autres cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple, par exemple, les phases de type $GdFeO_3$ ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo- maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [18].

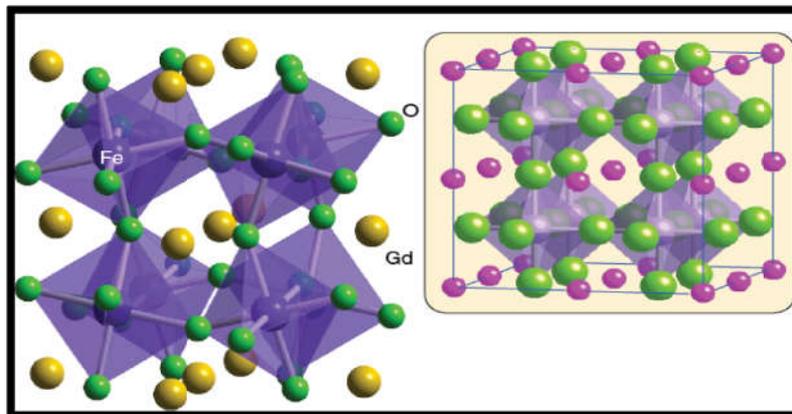


Figure I.8 : Présentation de la maille monoclinique de cristal $GdFeO_3$.

I.5.e Pérovskites polymorphes

Un grand nombre de matériaux pérovskites présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d’entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO₃ et KNbO₃ on observe les transformations suivantes avec l’augmentation des températures :



Ces changements de phases sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo-cubique avec $a = 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à basse température [18].

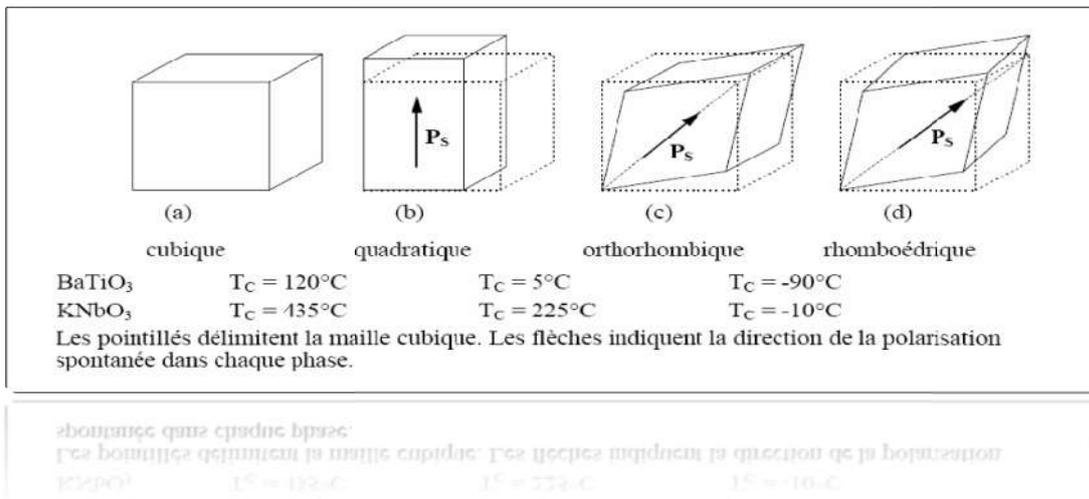


Figure I.9 : Transition de phase de dans BaTiO₃, KNbO₃ [19].

II. Les propriétés des pérovskites et leurs applications

Les valeurs des paramètres de maille pour les pérovskites solides sont d’importance reconnue, cela est dû au développement de nouveaux solides conçus pour différentes applications, telles que les couches minces ferroélectriques, micro-onde, la technologie des semi-conducteurs... etc. [20].

II.1. Propriété électronique

Les solides représentent l’état le plus dense de la matière. Les propriétés électroniques peuvent être représentées par la théorie des bandes ou par un diagramme de bande d’énergie, cette théorie issu de la théorie des orbital moléculaires , celui-ci est établi à partir des niveaux atomiques des éléments composant le solide et comprend une bande de valence qui est formé

par les orbitales liantes, et complètement remplie la plus haute en énergie, et une bande de conduction qui formé par les orbital anti-liantes, cette bande est la première bande inoccupée séparées par un gap de largeur (E_G) représentant l'écart énergétique entre les niveaux supérieurs et inférieurs des deux bandes, ou appelée **énergie de bande interdite**. La (figure I.10) représente les positions des bandes d'énergies :

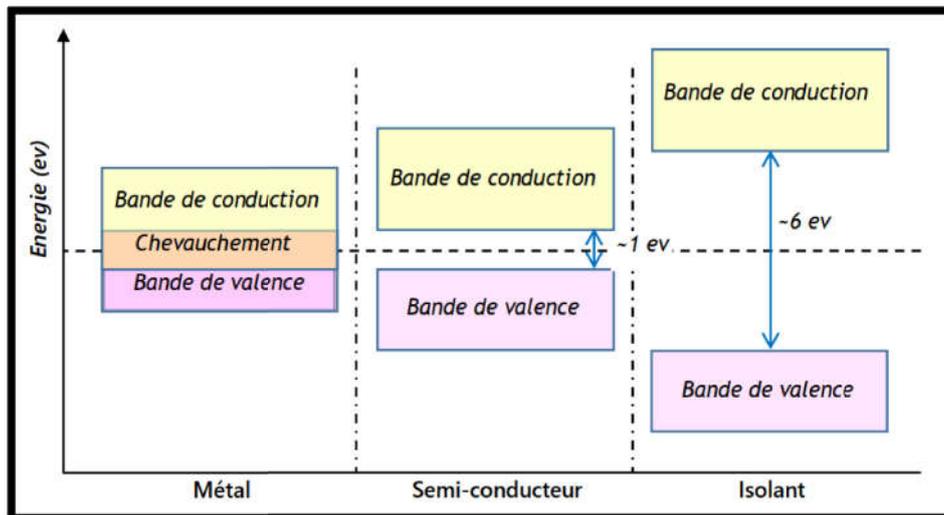


Figure I.10 : Diagramme des bandes d'énergie des matériaux conducteur, semi- conducteurs, isolants.

L'occupation par les électrons de ces bandes et l'énergie du gap définiront le comportement et la nature du solide : isolant, si elles sont séparées de plusieurs (eV), semi-conducteur, si elles sont séparées de l'ordre de 1 eV, métallique, si elles se chevauchent. Les pérovskites ABO_3 peuvent être considérées comme la combinaison de deux oxydes : un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent (le cation B). Le plus souvent, le diagramme de bande est celui de l'oxyde de l'élément de transition. Il met en commun les électrons des couches supérieures de l'oxygène et de l'élément de transition. Ce dernier, d'une part son nombre d'électrons, possède une couche électronique supérieure d composée de 5 orbitales, tandis que les oxygènes possèdent une couche électronique supérieure 2p composée de 3 orbitales [21]. Enfin les valeurs de bande interdit sont importantes pour un certain nombre d'application des pérovskites comme les composants isolant à grand gap sont utilisé dans la réalisation des condensateurs pour le stockage d'énergie.

II.2. Propriété électro-optique

La propriété électro-optique de certains matériaux pérovskites se traduit par la modification de la propagation d'une onde électromagnétique à travers un matériau, les effets

électro-optiques sont intensivement étudiés sur les matériaux ((Pb, La) (Zr, Ti) O₃). Cet effet est appliqué aux dispositifs de guide d'ondes, micro-miroir déformable, doubleur de fréquence [22].

II.3. Propriété piézoélectrique

La piézoélectricité se base sur la faculté de certains cristaux à générer une charge électrique quand ils sont soumis à une charge mécanique de pression ou tension. Il est alors question de l'effet piézoélectrique direct. Ces cristaux subissent par contre une déformation contrôlée quand ils sont exposés à un champ électrique, on parle ici de l'effet piézoélectrique inverse. La polarité de la charge dépend de l'orientation du cristal par rapport à la direction de la pression la piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique [23]. Les effets direct et inverse sont schématisés dans la **(figure I.11)**. Les matériaux piézoélectriques sont utilisés dans des nombreux domaines d'applications :

❖ **Effet direct:** capteur de pression ou de contraintes, allumage, bouton poussoir, accéléromètres.

❖ **Effet inverse:** dispositifs acousto-optiques, ajustement laser, nettoyage par ultra son, micro positionnement.

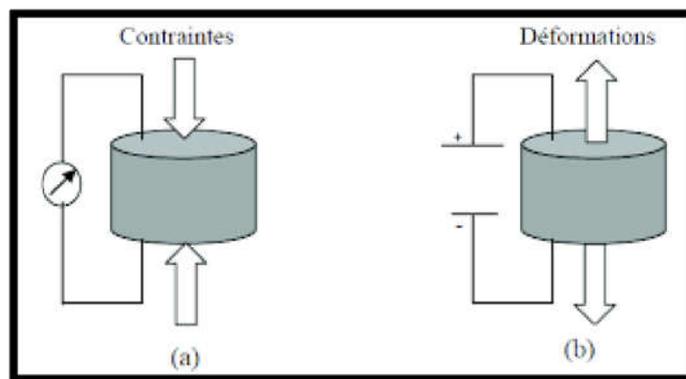


Figure I.11 : Effet piézoélectrique d'un matériaux suivant l'axe vertical :

a) direct b) inverse.

II.4. Propriété pyroélectrique

La pyroélectricité est l'aptitude de certains matériaux de produire une polarisation spontanée si on les soumet à une variation de température. L'effet pyroélectrique a été nommé par J.P. Glusker, c'est le développement des charges électriques sur les surfaces de certains cristaux non centrosymétriques et optiquement actifs qui possèdent un axe polaire dans leurs

réponses à un changement de température, les matériaux pyroélectriques sont polaires car ils présentent une polarisation spontanée. L'intensité de cette polarisation est directement dépendante de la température, selon une loi monotone qui stipule que tout changement de la température du cristal entraîne l'apparition ou la disparition des charges électriques sur les faces du cristal, perpendiculaires à l'axe polaire et donne donc naissance à un courant mesurable dans un circuit extérieur [24].

II.5. Propriété ferroélectrique

Un matériau ferroélectrique constitue un cas particulier des matériaux diélectriques.

En effet, un ferroélectrique présente une polarisation électrique spontanée \mathbf{P}_S (moment dipolaire par unité de volume), et ce, même en l'absence de champ électrique extérieur.

L'axe de polarisation spontanée (axe polaire) est en général l'un des axes cristallographiques des matériaux. Ce phénomène de polarisation résulte de fait que, dans une maille cristalline non-centrosymétriques, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. Les cristaux doivent donc nécessairement appartenir à une classe cristalline non centrosymétriques et être polaires pour être ferroélectrique [25].

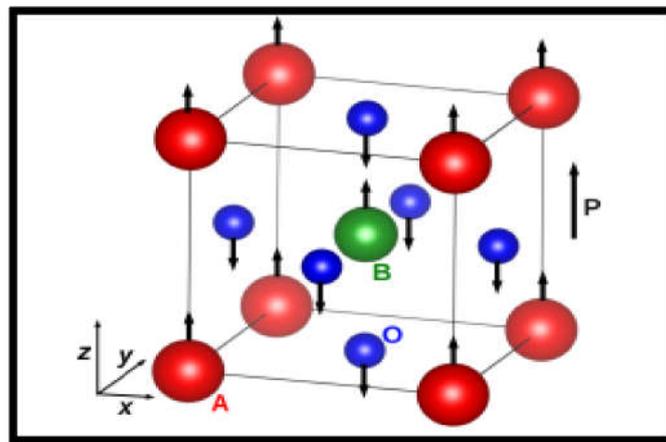


Figure I.12 : Polarisation dans les ABO₃ : déplacements atomiques correspondant à une transition de phase FE dans la direction z

Les propriétés ferroélectriques des matériaux pérovskites sont reliées à leur symétrie cristalline plus exactement à leur group ponctuel (symétrie macroscopique). La **Figure I.13** résume les relations entre les différentes propriétés mesurées et les symétries macroscopiques existantes pour les cristaux [26]. Parmi les 10 classes pyroélectriques, certaines offrent la possibilité d'une inversion de la polarisation électrique par l'application d'un champ électrique \mathbf{E} : ce sont les classes ferroélectriques.

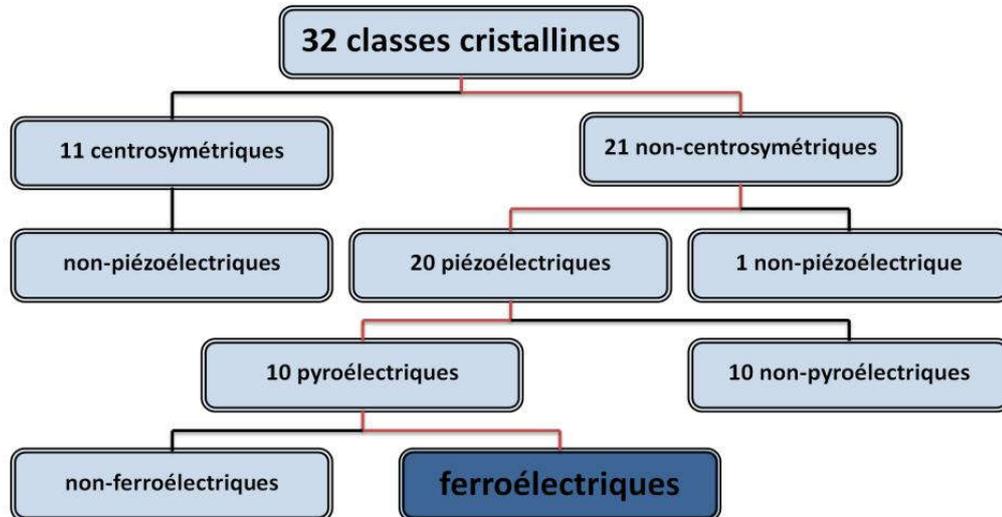


Figure I.13. Organigramme des classes cristallines [26].

II.6. Propriété ferromagnétique

Le ferromagnétisme désigne la capacité de certains corps de s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique extérieur et de garder une partie de cette aimantation par un phénomène d'hystérésis [27]. (figure I.14), aussi c'est un matériaux qui subit une transition d'une phase haut température sans moment magnétique vers une phase basse température caractérisée par l'apparition d'une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Ces corps sont soit de type ferromagnétique soit de type ferrimagnétique, de même que les matériaux, qui se trouvent attirés par eux de façon significative. Donc le ferromagnétique c'est une propriété dans laquelle tous les moments des spins \vec{S} sont alignés.

Ils se distinguent des paramagnétiques qui ne conservent pas leur aimantation à champ nul. Seuls quelques substances se trouvent être ferromagnétiques. Les plus communes sont le fer, le nickel, le cobalt et la plupart de leurs alliages, certaines terres rares, et quelques minéraux naturels [28].

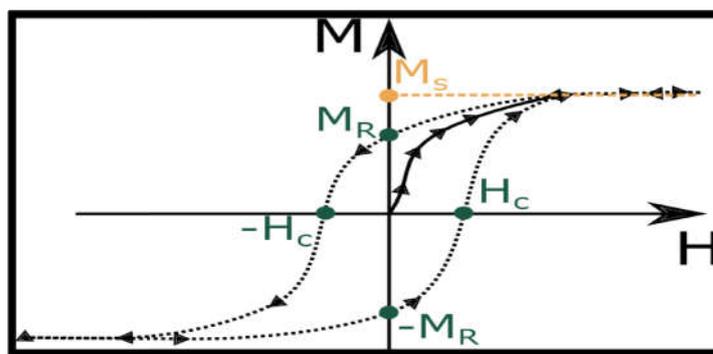


Figure I.14 : courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

➤ **Application de quelque exemple des oxydes mixte :**

La structure des pérovskites est à l'origine de nombreuses recherches dans les domaines variés de la physique et leur application.

Tableau I.2 : Applications des pérovskites avec leurs propriétés respectives.

Composé	Propriétés	Applications
BaTiO₃ [29]	Diélectrique, Ferroélectrique, Ferromagnétique,	Multicouche condensateurs céramique (MLCC) [26]
Pb(Zr Ti)O₃ [30]	Pyroélectrique, Piézoélectrique, Electro-optique	Dispositifs acoustiques à ondes de surface, pyrodétecteur
LaMnO₃ [30]	Catalytique	Catalyseur
BiFeO₃ [31]	Couplage magnétoélectrique, température de curie élevée	Détecteurs de champ magnétique, mémoire
BaCeO₃ [32]	Proton de conduction	Électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide protonique (PSOFC)
(Ba_xSr_{1-x}TiO₃) (LiTaO₃), (PbTiO₃) [33], [34]	Pyroélectriques	Détecteur pyroélectrique, Générateur d'énergie
Y_{0.33}Ba_{0.67}CuO_{3-y} [35]	Superconducteur	Détecteurs des signaux magnétiques

III. Méthodes de synthèse des pérovskites ABO₃

Des différentes méthodes de synthèse des oxydes mixtes sont offertes par la chimie du

solide. Les propriétés physico-chimiques et catalytiques de ces dernières dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, les procédés de fabrication jouent un rôle critique pour l'obtention des matériaux de haut qualité et augmenter leurs surfaces spécifiques.

Dans ce cadre on trouve plusieurs méthodes de synthèses dont en va citer quelques-unes :

- ↳ méthode synthèse par voie solide (céramique).
- ↳ méthode synthèse par voie liquide (sol gel).
- ↳ Synthèse par méthode co-précipitation.

L'élaboration des céramiques techniques doit s'effectuer avec un très grand soin, depuis le choix et le traitement des matières premières jusqu'à l'étape finale de fabrication.

III.1. Synthèse par voie solide (céramique)

C'est le mode de préparations le plus classique, très utilisé dans l'industrie .Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leur température de fusion respective de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [36] :

- Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergies.
- Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

Cette technique se fait en 5 étapes [37] :

❖ **Les matières premières** : Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. Le problème principal concernant les

matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [37].

❖ **Le mélange et le broyage:** Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stoechiométriques prévues par l'équation de réaction. L'échantillon de référence est broyé dans un mortier en agate pendant plusieurs minutes [37].

❖ **Le chamottage ou calcination:** Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique. Le chamottage se fait dans des fours à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du (ou des) palier(s) thermique(s), la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four [37].

❖ **Le broyage de la chamotte :** Après le traitement thermique, le matériau alors appelé chamotte est broyé afin de réduire la taille des agglomérats, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. La chamotte est broyée à sec dans un mortier en agate. La taille des particules diminue avec la durée de broyage pour atteindre une taille de l'ordre de nanomètres [37].

❖ **La mise en forme et le frittage** Après élaboration du matériau sous forme de poudre des petits grains, et pour l'obtenir sous forme de céramique massive, il faut passer par deux étapes principales : La mise en forme et le frittage[37].

• **La mise en forme :** Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. En effet, avant la phase de frittage, il est nécessaire de compacter la poudre, pour augmenter la densité de la céramique. Le compactage a donc pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores intergranulaires de la poudre initiale. Pour cette présente étude, nous avons utilisé la méthode de pressage uni-axiale à froid qui correspond à la technique la plus utilisée, car les outils nécessaires, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques. Dans cette méthode, il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable, qu'on place dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour engendrer l'effort de pressage. Cet effort est appliqué suivant un seul axe qui est celui de la presse. Les pastilles obtenues présentent généralement des défauts (fissures, éclatements,...),

et les plastifiants organiques comme l'alcool polyvinyle (APV) sont souvent utilisés pour y remédier. L'APV est un liant pouvant favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres, homogénéiser la pression lors de cette mise en forme, et augmenter la tenue en crue de la pastille. Il est en général incorporé dans la poudre en petite quantité, sa combustion entraînant une certaine porosité [37].

- **Le frittage** : Il est défini comme une agglomération de particules de petits diamètres entre elles par traitement thermique, à une température inférieure à la température de fusion du système. Cette consolidation s'accompagne généralement d'une densification par diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains [38]. Le cycle d'élaboration d'un matériau céramique est représenté schématiquement sur la **Figure I.15**.

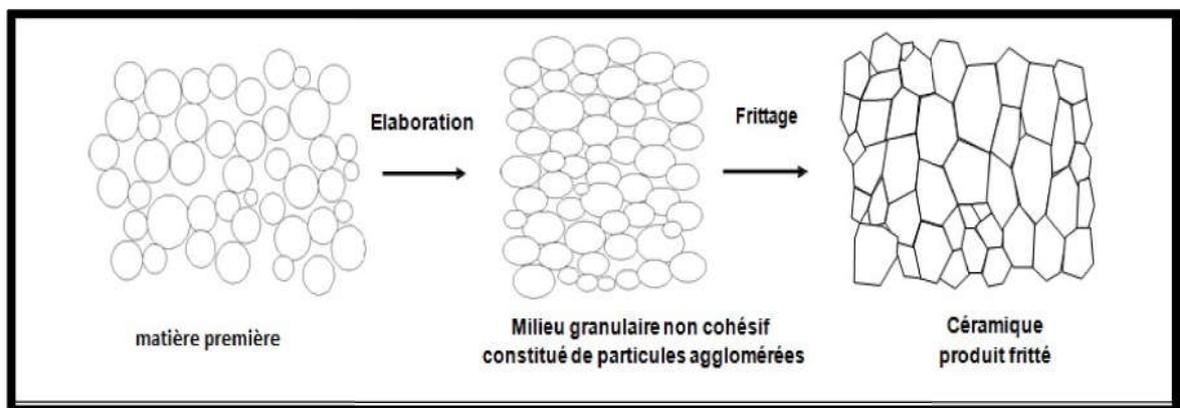


Figure I.15 : Schéma présentant le processus de fabrication des céramiques [39]

III.2. Synthèse par voie liquide (sol gel)

La voie sol-gel a connu une grande importance ces dernières années. Le mot sol-gel composé de sol, veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide, les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm. Le mot gel, signifie un solide semirigide qui peut être colloïdal ou un polymère. La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (poudres, films minces, fibres...). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques [40]. Au cours du processus sol gel se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans les matériaux final et selon leurs degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

1^{er} état : le sol qui est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.

2^{ème} état : le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide.

3^{ème} état : le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide

(**xérogel** c'est le gel obtenu par évaporation du solvant par un traitement thermique a pression atmosphériques ou **arérogel** c'est le gel dont le solvant a été évacué dans les conditions hypercritiques dans un autoclave selon les conditions du séchage).

4^{ème} état : le matériaux final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures. [41]

De nombreux avantages et inconvénients sont liés à cette méthode :

- **Avantage :**

- ✓ Bonne homogénéité de la distribution des précurseurs et excellent control de la stœchiométrie.
- ✓ Pureté des précurseurs.
- ✓ Basses températures de préparation.

- **Inconvénients :**

- ✓ Séchage délicat.
- ✓ Coût élevé des alcoxydes.
- ✓ Changement volumique important durant la préparation de matériaux.
- ✓ La réaction est toxique.

III.3. Synthèse par méthode co-précipitation

La méthode de synthèse par co-précipitation, propose par Wackowski et ses collaborateurs utilisent du nitrate d'ammonium, ajouté dans la solution des précurseurs de la pérovskite. Le produit obtenu est décomposé à 300°C et puis calciné dans l'oxygène à 500°C. sont obtenus de cette façon des pérovskites avec des surfaces spécifiques de 30 m²/g. les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélanges dans l'eau. Toutes les espèces sont ensuite précipites à pH basique sous forme d'oxalate ou de hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipite subit un lavage destine à casser les agglomérats. Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physique (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes. Les paramètres suivants ont une grande importance [42] :

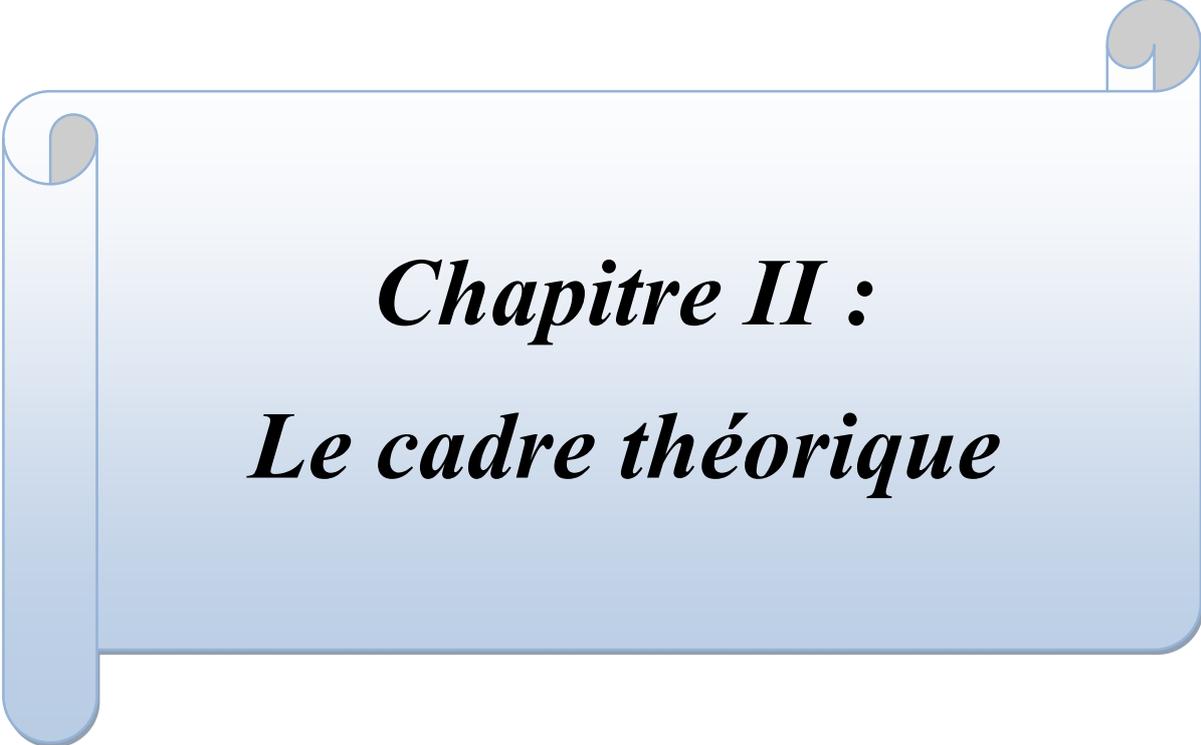
- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.
- Contrôle de la température ambiante [42].

Références

- [1]: **I. K.Allah**, (2015), Synthèse par voie « Sol- Gel » et caractérisation des solutions solides de type pyrochlore $(\text{Bi}, \text{X})_{1.5} \text{Sb}_{1.5} (\text{Cu}, \text{Y}) \text{O}_{7 \pm \delta}$ avec X, Y: Cation mono-bi-tri- tétravalent, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf, Oran.
- [2]: **K.Adaika**, (2015), synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, Biskra.
- [3]: **A. Arrar**, (2019), Synthèse et analyses physiques de surface des films pérovskites type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3 \pm \delta}$ pour des applications magnétiques, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Oran.
- [4]: **R. Roukos**, (2015), Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure Pérovskite cas du système $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{CaTiO}_3$, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne/Franche-Comté, France.
- [5]: **S. Kennour**, (2011), Synthèse par Technique Sol-Gel et Caractérisation de compositions diélectriques de formulation $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$, Mémoire de Magister, Université Mouloud - Mammeri -de Tizi Ouzou, Tizi Ouzou.
- [6]: **B. Bouremal**, (2019), Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0-0,1-0,2-0,3$), Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Biskra.
- [7]: **F. Bouchareb**, (2017), Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de l'hétérostructure $\text{SrMnO}_3/\text{SrVO}_3$, Mémoire de Master, Université Abou Beker Belkaid-Tlemcen. Tlemcen.
- [8]: **V. M. Goldschmit**, *Geochem, Vert. Elem.* pp.7, 8 (1927).
- [9]: **J.B. Phillip**, P. Majewski, L. Alff, A.Erb, R. Gross, *Phs. Rev.*,B28, 2003, 1444 .p.13
- [10]: **W.G. Cady**, *Piezoelectricity*, McGraw-Hill, New York (USA), (1946).
- [11]: **H.Abdennouche, K.Hassani**, (2014), détermination de la limite de substitution dans le système $\text{SrTiO}_3\text{-NaF-MgF}_2$, Mémoire de Master, Université A. MIRA - Béjaïa, Béjaïa.
- [12]: **C.D. Chandler, C. Roger**, *M.J. Hampden-Smith, Chem. Rev.* 93 (1993) 1205.
- [13]: **R.L. Hines**, (1997), "Atomistic simulation and ab-initio studies of polar solids", thèse de doctorat, University of Bristol, Angleterre.
- [14]: **F.Z. Fadil**, T. Lamcharfi, F.Abdi, and M.Aillerie, *Cryst.Res. Technol.* 46 4, 368 – 372 (2011).

- [15]: **A. Khareif**, (2012), Synthèse, caractérisation et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_zCa_x [(Zr_yTi_{1-y})_{0.75}(Sb)_{0.25}]O_3$, Mémoire de Magister, Université Mentouride Constantine, Constantine.
- [16]: **H. Saoudi**, (2018), Synthèse et caractérisation des matériaux $La_{0.8}Ca_{0.1}Pb_{0.1}Fe_{1-x}CO_3(0.00 \leq X \leq 0.20)$: Application dans le domaine de capteurs de gaz de NH_3 et CO , Thèse de doctorat, Université Aix Marseille et de l'Université de Sfax, Tunisie.
- [17] : **J. M. Rondinelli, N. M. Caffrey**, Materials Department, University of California, Santa Barbara, California(2008) 93106-5050.
- [18]: **C.Y. Benaissa**, (2018), Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC3 Etude du premier principe, Thèse, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Mostaganem.
- [19]: **N. Bensemma**, (2013), synthèse, caractérisation et étude structural de nouveaux matériaux ferroélectriques classiques ou relaxeurs, thèse de doctorat, université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene Bab Ezzouar, Alger.
- [20]: **R.L. Moreira**, A. Dias, J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 1617.
- [21]: **C. Carrétéro**, (2010), hétéro structures d'oxyde de structure pérovskite : propriétés structural et électronique de l'interface $LaAlO_3 / SrTiO_3$, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie, France.
- [22]: **M. Rezaiguia**, (2018), Etude des Propriétés Structural Electroniques et Magnétiques de Pérovskites $PrXO_3$ (X=Cr, Mn, Fe, V), thèse, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mostaganem.
- [23]: <https://www.ceramtec.fr/materiaux-ceramiques/ceramique-piezoelectrique/bases/>
- [24]: **L.Hamzioui**, (2013), Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $Pb_{0.98}Ca_{0.02} [(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5},Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$ effet du dopage, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, Biskra.
- [25]: **M. Bousquet**, (2010), Croissance, caractérisations, et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, thèse, Université de Limoges, France.
- [26]: **F. Jean**, (2013), Elaboration et caractérisation de couches minces et d'objets nanométriques de pérovskite sans plomb $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, thèse de doctorat, Université de limoges, France.
- [27]: **F. L. R. LEPRINCE-RINGUET**, «Matériaux ferromagnétiques usuels,» Techniques de l'ingénieur, 1994.

- [28]: **D. Benbella**, (2019), modélisation des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des doubles pérovskites type A_2MnXO_6 , thèses de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mostaganem.
- [29]: **C. E. Ciomaga**, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia and L. Mitoseriu, Oxygen deficiency and grain boundary-related gain relaxation in $Ba(Zr,Ti)O_3$ ceramics, *J. Appl. Phys.* 110, 114110 (2011).
- [30]: **E.A.R. Assirey**, *Saoudi Pharmaceutical Journal* 27(2019) 817-829.
- [31]: **R. Safi, H. Shokrollahi** / *Progress in Solid State Chemistry* 40 (2012) 6e15.
- [32]: **H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki** . 1988. *J. Electrochem. Soc.* 135:529–33.
- [33]: **C. Shi, L. Meidong, L. Churong, Z. Yike, Da Costa, J.** Investigation of Crystallographic and Pyroelectric Properties of Lead-Based Perovskite-Type Structure Ferroelectric Thin Films. *Thin Solid Films* 2000, 375 (1), 288–291.
- [34]: **Y. Bai, T. Siponkoski, J. Peräntie, H. Jantunen, J. Juuti**, Ferroelectric, Pyroelectric, and Piezoelectric Properties of a Photovoltaic Perovskite Oxide. *Appl. Phys. Lett.* 2017, 110 (6), 063903.
- [35]: **N. Sadakata** et al 1987 *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 1209.
- [36]: **R. Kamel**, (2008), synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $La_{1-x}M_xCrO_3$ (M=Sr et Ce), thèse de doctorat, université Mentouri de constantine, constantine.
- [37]: **F.Z. Fadil**, (2012), Synthèse et caractérisation des matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de fabrication de fibres cristallines, thèse de doctorat, Université Sidi Mohamed Ben Abdallah de Fès, Morocco.
- [38]: **D. Talantikite**, (2008), synthèse et caractérisation de phases oxyfluorées dérivées de pérovskites $ATiO_3$: A= Ca, Sr, Ba, thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Bab Ezzouar, Alger.
- [39]: **K. Bounab**, (2015), Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, thèse de doctorat, Université Mohamed khider Biskra, Biskra.
- [40]: **N. Khellaf**, (2018), Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatalyseur composite $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3/TiO_2$ vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif-1, Setif.
- [41]: **D. Boukechira. N. Boufroua**, (2005), Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte à base de Nickel de type : Pérovskite, Mémoire de magister, Université de Jijel, Jijel.
- [42]: **A. Haliouche**, (2015), Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $LaCO_{0.9}Fe_{0.1}O_3$, mémoire magister, Université Mohamed kheider Biskra, Biskra



Chapitre II :
Le cadre théorique

I. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par L.H. Thomas et E. Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de P.Hohenberg, W.Kohn et L.Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes traditionnelles de calcul de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité électronique est fonction de trois variables seulement ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les effets de spin) c'est la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. En 1998, Walter Kohn (1923) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité » [1].

II. Fondements de la chimie quantique**II.1 Equation de Schrödinger**

La chimie quantique repose essentiellement sur les méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger, qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux d'un système moléculaire. Cette équation dans le cas stationnaire indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{II.1}$$

Où

- \hat{H} est l'opérateur hamiltonien non relativiste du système.
- Ψ est la fonction d'onde du système.
- E est l'énergie totale du système.

II.2 Opérateur Hamiltonien

L'hamiltonien exact d'un système comportant N noyaux et n_e électrons, où les noyaux sont désignés par A et B et les électrons par k et l , s'écrit [2]:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{m_e} \cdot \nabla_k^2}_{\text{opérateur cinétique des électrons}} - \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}}}_{\text{opérateur d'attraction des électrons par les noyaux}} + \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{kl}}}_{\text{opérateur de répulsion entre les électrons}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{M_A} \nabla_{R_A}^2}_{\text{opérateur cinétique des noyaux}} + \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\text{opérateur de répulsion entre les noyaux}} \quad \text{II.2}$$

Cette équation ne peut être rigoureusement résolue que pour les systèmes mono-électroniques. La description de systèmes plus complexes nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre d'approximations.

III. Approximations de bases

III.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon *Born-Oppenheimer* (**Max Born** (1882-1970) et **Robert Oppenheimer** (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d'une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basé sur approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO» qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux.

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux.

Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{e-n} \quad \text{III.3}$$

Avec

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

\hat{V}_e : L'énergie de répulsion entre des électrons.

\hat{V}_{e-n} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

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

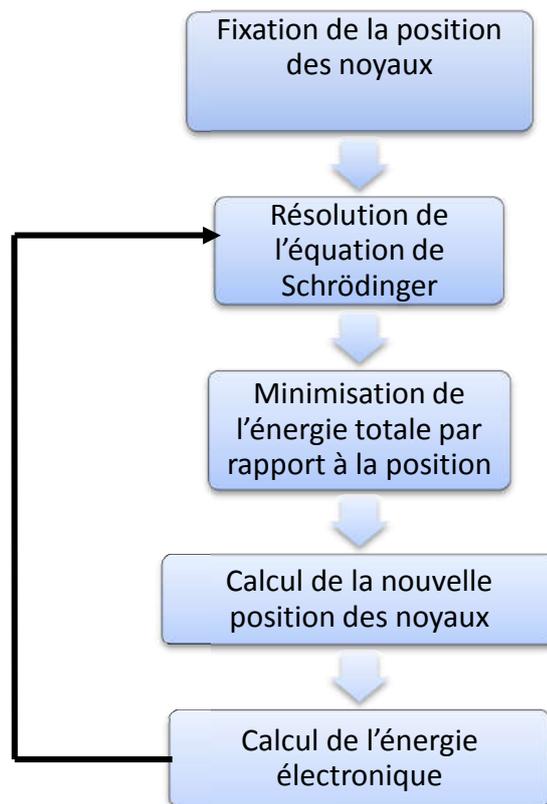


Figure II.1 : Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer [3].

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation [3].

III.2. L'approximation des électrons indépendants

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, l'approximation à un électron consiste à globaliser les interactions individuelles électron-électron et à écrire que chaque électron évolue dans un potentiel moyen (ou champ moyen) résultant de la présence de l'ensemble des

autres électrons. Cette approximation donc ramène le problème de plusieurs électrons en interaction à celui d'un seul électron. Le modèle est qualifié de particules indépendantes car l'interaction entre deux particules n'existe plus. Toutes les méthodes qui adoptent l'approximation à un électron s'appuient sur le modèle de particules indépendantes à fin d'écrire l'équation de Schrödinger à un seul électron (mono-électronique) :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}_1) \right\} \varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_1) \quad \text{II.4}$$

Où $V_{\text{eff}}(\vec{r}_1)$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l'*i*ème électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons et $\varphi_i(\vec{r}_1)$ est la fonction d'onde mono-électronique. On peut alors définir un Hamiltonien électronique approché :

$$\hat{H}_{el, \text{approche}} = \hat{H}_{el}(1) + \hat{H}_{el}(2) + \dots + \hat{H}_{el}(n) \quad \text{II.5}$$

La conséquence de cette approximation est alors que la fonction d'onde totale peut-être considérée comme le produit des solutions mono-électroniques de cette équation, on écrit [4] :

$$\Psi_{\text{totale}} = \Psi(1) \cdot \Psi(2) \dots \Psi(n) \quad \text{II.6}$$

III.3. L'approximation LCAO

La détermination analytique des orbitales est en générale impossible. On applique alors le principe des variations pour chercher des orbitales approchées dont la forme mathématique est facilement manipulable. L'approximation la plus répandue consiste à considérer que les orbitales moléculaires peuvent en bonne approximation être simulées par des Combinaisons Linéaires des Orbitales Atomiques des atomes constituant la molécule. Elle porte la dénomination CLOA en français, LCAO en anglais. C'est évidemment une approximation, mais les calculs montrent qu'elle est raisonnable et fournit des résultats qualitativement corrects.

On écrit une orbitale moléculaire (OM) ϕ_i comme une somme d'orbitales atomiques (OA) pondérées par des coefficients numériques :

$$\phi_i = \sum_p C_{pi} \cdot \chi_p \quad \text{II.7}$$

Où χ_p les sont les orbitales atomiques des deux atomes.

Les C_{pi} sont les coefficients LCAO. Ils sont tels que l'énergie électronique calculée est la plus basse possible [5].

IV. Méthodes de calcul

Les recherches théoriques et expérimentales dans le domaine des sciences des matériaux ont connu un grand progrès, grâce à l’apport précieux de la physique numérique, qui a permis la découverte de techniques de calculs performantes. Ces techniques sont basées sur des méthodes de calcul qui appartiennent à trois catégories.

- les méthodes empiriques utilisant les données expérimentales.
- les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d’autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- Les méthodes ab-initio (de premier principe), utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d’entrée pour la résolution de l’équation de Schrödinger.

Ces méthodes nous permettent de faire un calcul de structure de bandes d’énergie, d’où la détermination des propriétés électroniques des solides [6].

❖ **Méthodes ab initio**

Les paramètres ajustés aux résultats expérimentaux ne sont pas utilisés. Les calculs sont généralement plus complexes nécessitant de gros moyens informatiques. Les calculs ab-initio proviennent, soit des méthodes de Hartree Fock (et post-Hartree Fock) utilisant la fonction d’onde pour décrire le système quantique, soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui utilise la densité électronique. Le principal avantage de la DFT est l’économie du temps de calcul [7].

IV.1. La méthode de Hartree-Fock

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d’ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d’ondes mono-électroniques. La méthode de Hartree-Fock permet une résolution approchée de l’équation de Schrödinger d’un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d’onde poly-électronique Ψ_{HF} est écrite sous la forme d’un déterminant de Slater composée de spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l’antisymétrie de la fonction d’onde :

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1 \alpha(1) & \phi_1 \beta(1) & \dots & \phi_{N/2} \alpha(1) & \phi_{N/2} \beta(1) \\ \phi_1 \alpha(2) & \phi_1 \beta(2) & \dots & \phi_{N/2} \alpha(2) & \phi_{N/2} \beta(2) \\ & & \dots & & \\ & & \dots & & \\ \phi_1 \alpha(n) & \phi_1 \beta(n) & \dots & \phi_{N/2} \alpha(n) & \phi_{N/2} \beta(n) \end{vmatrix} \quad \text{II.8}$$

Fock eut l'idée de corriger la méthode de Hartree en utilisant le principe variationnel dans laquelle la fonction d'onde approchée est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater. La répulsion coulombienne électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte seul son effet moyen est inclus dans le calcul. Des développements supplémentaires sont nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes poly-électroniques. La méthode de Roothaan est basée sur la méthode LCAO ("linear combination of atomic orbitals") qui décrit les orbitales moléculaires en terme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Les orbitales atomiques utilisées pour représenter les orbitales moléculaires constituent ce qui est appelé les "bases " du système; plus ces bases sont étendues plus les orbitales moléculaires seront proches de celles obtenues en résolvant directement les équations HF, avec la limite HF pour des bases de dimensions infinies. La carence majeure de la méthode HF est le manque de corrélation électronique [8].

❖ Limites des méthodes Hartree-Fock

Le défaut principal de la théorie HF est le traitement inadéquat de la corrélation entre les mouvements des électrons, qu'on appelle la *corrélation électronique*. Plus précisément, puisque HF utilise une fonction d'onde de particules indépendantes, la corrélation instantanée entre les électrons de spins opposés n'est guère prise en compte. En ce qui concerne les électrons de même spin, ils sont partialement corrélés par la construction antisymétrique de la fonction d'onde électronique, mais pas complètement. Cela fait que les électrons s'approchent généralement trop et, par conséquent, la répulsion électron-électron est sur estimée. L'effet final est que l'énergie HF est toujours supérieure à l'énergie exacte non-relativiste, même dans la limite des ensembles de bases complètes (CBS, pour l'anglais Complete Basis Set). La différence est définie en tant qu'énergie de corrélation.

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad \text{II.9}$$

Dans une réaction chimique, les variations de l'énergie électronique totale sont du même ordre de grandeur que l'énergie de corrélation. En général, l'énergie de corrélation change de façon significative, en particulier dans les processus chimiques où le nombre de paires d'électrons change. En conséquence, les calculs HF donnent de bons résultats pour : les réactions isodesmiques, (car les erreurs de corrélation s'annulent des deux côtés : réactants et produit de réaction), et pour la localisation de l'équilibre des structures (à 0.1 Å près pour les longueurs et à 1° près pour les angles). Les fréquences vibrationnelles se situent d'habitude dans les 10%. Néanmoins, pour les énergies relatives, dans la plupart des cas, on exige des calculs plus précis [9].

Le terme de l'énergie de corrélation électronique peut être calculé d'une manière efficace par les méthodes Post-HF. Les deux familles importantes de méthodes qui ont été développées sont celles d'interaction de configurations (CI) et la théorie des perturbations Moller-Plesset d'ordre n (MPn) et les méthodes DFT [10].

IV.2. Méthodes Post Hartree-Fock

IV.2.1. Interactions de configurations

La méthode des interactions de configuration (IC, en anglais configuration interaction, CI) consiste à optimiser une fonction d'onde formée d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. Elle prend en compte la corrélation dynamique. Relevons qu'il existe deux types de corrélation :

- La corrélation de coulomb qui correspond à des spins antiparallèles.
- La corrélation de Fermi qui correspond à des spins parallèles.

Les déterminants d'IC en référence au déterminant Hartree-Fock.

La fonction d'onde s'écrit donc :

$$\Psi = a_0 \Psi_{\text{HF}} + \sum a_i \Psi_i \quad \text{II.10}$$

Après l'étape HF-SCF, dans laquelle orbitales moléculaires OM ont été calculées pour minimiser l'énergie d'une configuration qui sera la configuration de référence. La fonction d'onde Ψ est prise sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants incluant Ψ_0 et d'autres déterminants $\Psi_1 \Psi_2 \dots$ déduits de celui-ci en déplaçant les électrons d'orbitales moléculaires OM initialement occupée dans des OM initialement vacantes.

$$\Psi = a_0 \Psi_0 + a_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2 + \dots \dots \dots \sum a_i \Psi_i \quad \text{II.11}$$

Les Ψ_i permettent de décrire l'état fondamental et les états excités du système ce déplacement d'électrons rappelle le phénomène d'excitation électronique (induit par exemple par absorption d'un photon). On parle donc des déterminants monoexcités (Ψ_1), biexcités (Ψ_2).

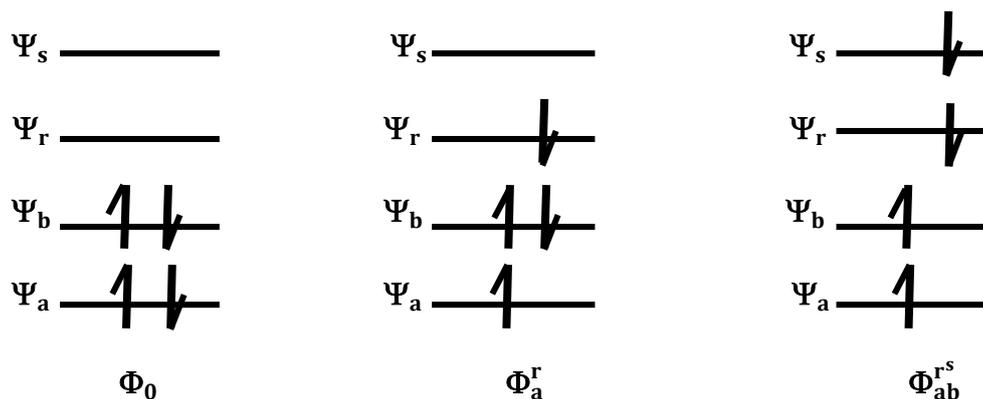


Figure II. 2 : Déterminant correspondant aux états fondamental et excités.

Toute fonction exacte représentant l'état fondamental d'un système à N électrons peut être écrite comme la combinaison linéaire de tous les déterminants à N électrons que l'on peut construire à partir du jeu d'orbitales moléculaires Φ_i .

On peut construire plusieurs déterminants correspondants à des états excités en échangeant une spin-orbitale virtuelle (non occupée) avec une spin-orbitale occupée initialement utilisée dans le déterminant de l'état fondamental. On obtient alors un déterminant mono-excité ou un électron d'une orbitale occupée ψ_a de l'état fondamental a été promu vers une orbitale virtuelle ψ_r (voir Figure II.2). On obtient un déterminant Φ_a^r . De la même façon un déterminant doublement excité peut être construit ou un second électron est promu de ψ_b à ψ_s pour donner Φ_{ab}^{rs} .

Ces déterminants s'écrivent :

$$\Phi_0 = |\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_a \Psi_b \dots \Psi_N\rangle$$

$$\Phi_a^r = |\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_r \Psi_b \dots \Psi_N\rangle$$

$$\Phi_{ab}^{rs} = |\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_r \Psi_s \dots \Psi_N\rangle$$

Les orbitales moléculaires ne sont pas ré optimisées et la méthode des variations conduit à une équation séculaire qui permet d'obtenir les coefficients a_i .

Il y a un grand nombre de configurations, on se limite généralement aux simples et doubles excitations CISD.

Cette méthode permet d'approcher de façon variationnelle les fonctions d'ondes exactes pour les différents états, excités ou fondamental. Dans le cas d'une base complète (de taille infinie) et de la prise en compte de toutes les excitations (on parle de Full CI), la solution obtenue est exacte [11].

IV.2.2. Méthode de perturbation Møller-Plesset

La théorie des perturbations Møller-Plesset s'exprime dans le cadre du développement de type Raleigh-Schrödinger, souvent appelée *Many-Body Perturbation Theory*. Cette théories 'applique lorsque l'hamiltonien H du système peut se décomposer en deux termes : un hamiltonien d'ordre zéro H_0 dont les fonctions propres ψ_i^0 sont connues et dont les valeurs propres E_i^0 ne sont pas trop éloignées des valeurs propres recherchées de H et d'un terme perturbatif $\lambda.V$ supposé petit devant H_0 .

En mécanique quantique, les méthodes perturbatives peuvent être utilisées dans le but d'ajouter des corrections à des solutions utilisant l'approximation des particules indépendantes.

Nous avons ainsi :

$$\begin{cases} H = H_0 + \lambda V \\ H_0 \Psi_i = E_i^0 \Psi_i \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, \infty \quad \text{II.12}$$

Les énergies E_i^0 sont les solutions, choisies orthogonales ou non, de l'hamiltonien non perturbé pour une base complète ; λ est un paramètre déterminant la taille de la perturbation. L'énergie totale corrigée à l'ordre deux est donnée par :

$$E_0 = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{i,j}^{N/2} \sum_{r,s}^{N/2} \frac{2\langle ir|js\rangle\langle ri|sj\rangle - \langle ir|js\rangle\langle rj|si\rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad \text{II.13}$$

Les trois termes constitutifs de l'équation (II.13) sont respectivement les corrections d'ordre 0, d'ordre 1 et d'ordre 2. Les indices i et j concernent les orbitales occupées et les indices r et s correspondent aux orbitales virtuelles dans Ψ_{HF} . Suivant la définition de la correction au second ordre, l'énergie totale ainsi calculée sera toujours inférieure à l'énergie HF. Il faut également noter que ces méthodes ne prennent en compte que la corrélation dynamique et qu'il faut faire appel à des méthodes multi-configurationnelles afin d'inclure la corrélation statique [12].

IV.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

La DFT est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(r)$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Le principe fondamental de cette théorie c'est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Du point de vue

historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn d'une part et Kohn et Sham d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui [13].

IV.3.1. Fondements théoriques de la DFT

a. La densité électronique

En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $\rho(\vec{r})$. 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 $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace.

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) dr = N_e \end{cases} \text{ II.14}$$

$\rho(\vec{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire dr défini par \vec{r} . Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X). Finalement on peut remarquer que $\rho(\vec{r})$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

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 plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux postulats [14].

b. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que pour un potentiel externe donné $V_{ext}(r)$, l'énergie totale E du système à N électrons dans son état fondamental est une fonction unique, de la densité électronique $\rho(r)$ de l'état du solide et peut être écrite sous la forme :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad \text{II.15}$$

Où

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad \text{II.16}$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ , T est l'énergie cinétique et V_{ee} l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$ et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{II.17}$$

ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

Malheureusement, la fonctionnelle $F(\rho)$ n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues [15].

c. Equation de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham ont écrit la densité des électrons comme une densité à une particule, et ont attaché l'énergie cinétique à la densité tenant compte $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ Ils ont utilisé un principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale du système. La formule de Kohn et Sham est donnée par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_{xc}(r) + V_H(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad \text{II.18}$$

Avec : $V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} d^3r_1 d^3r_2$ c'est le potentiel de Hartree-Fock.

$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$: C'est le potentiel d'échange et de corrélation.

L'énergie du système s'écrit en fonction des orbitales ψ_i de Kohn-Sham sous la forme :

$$E[\psi_i] = 2 \sum_i \int \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \psi_i d^3r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} d^3r_1 d^3r + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[(R_i)] \quad \text{II.19}$$

Avec : $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$ densité électronique de l'état fondamental.

Les équations de Kohn-Sham sont probablement les plus importantes de la DFT à travers les quelles le traitement du problème à plusieurs électrons en interaction, se réduit à

l'étude d'un système d'électrons indépendants plongé dans un potentiel effectif, qui contient toutes les interactions entre les électrons [16].

IV.3.2. Fonctionnelles utilisées (La Fonctionnelles d'échange et corrélation)

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de *Kohn-Sham* demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $FHK[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $Exc[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations [17,18], ainsi l'approche correctrice *mBJ* [21].

a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'idée de la LDA est de considérer l'énergie d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité au tour de ce point r . Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et de corrélation totale E_{xc} s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule ε_{xc} de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] dr \quad \text{II.20}$$

Dans la pratique, la LDA donne des résultats d'une précision satisfaisante à première vue. Cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation en divisant le matériau en de petits volumes ayant une densité électronique constante. De ce fait, la LDA se révèle très performante pour des systèmes dont la densité varie peu ou lentement. Mais les résultats sont moins bons pour des systèmes où la densité électronique est moins homogène. En particulier, certaines quantités telles que l'énergie de cohésion sont fortement surestimées, d'autres telles que les paramètres de maille et longueur de liaison sont sous-estimées. L'expression des énergies d'échange-corrélation doit donc prendre en compte les variations locales de la densité $\rho(\vec{r})$, d'où le développement de nouvelles méthodes telles que la GGA [19].

b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation s'est imposée pour améliorer certains problèmes rencontrés dans la LDA pour certaines applications. Elle rend compte du caractère inhomogène du gaz d'électrons et permet d'exprimer l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité de charge $\rho(r)$ mais également en fonction de son gradient $\nabla(r)$. L'énergie d'échange et de corrélation prend alors la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad \text{II.21}$$

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

L'approximation GGA est connue par ses meilleurs résultats que la LDA. Elle a fait ses preuves, notamment pour les systèmes magnétiques où les fortes variations de densité électronique sont décrites plus correctement [20].

c. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par *Becke* et *Johnson*, a été récemment publiée par *Tranet Blaha*. Ils'agit du potentiel mBJ (dit aussi le potentiel TB : *Tran-Blaha*) qui a été implémenté dans la dernière version du code Wien2k.

Tranet Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par *Becke* et *Johnson* (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO). Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous estimées.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par *Tranet Blaha* a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{r} \frac{r}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{II.22}$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \left| \psi_{i,\sigma}(r) \right|^2 : \text{est la densité des électrons.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \Psi_{i,\sigma}(r) : \text{est la densité de l'énergie cinétique.}$$

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) : \text{est le potentiel de Becke-Roussel.}$$

Le potentiel de *Becke-Roussel* (BR) qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme x_{σ} dans la dernière équation a été déterminé à partir de

$\rho_\sigma(r)$, $\nabla\rho_\sigma(r)$, $\nabla^2\rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$ tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r)e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{II.23}$$

Dans l'équation (II. 24), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$: $c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}}$ II.24

α et β sont des paramètres ($\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{\frac{1}{2}}$), V est le volume de la cellule unitaire du système [21].

IV.4. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées (APW) a été développée par Slater en 1937. Elle est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin (MT) (les figures II-3 et II-4) est donc de diviser l'espace en deux régions :

- i) une première région (S) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales.
- ii) une seconde région (I), dite interstitielle, se situant entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases sont des ondes planes.

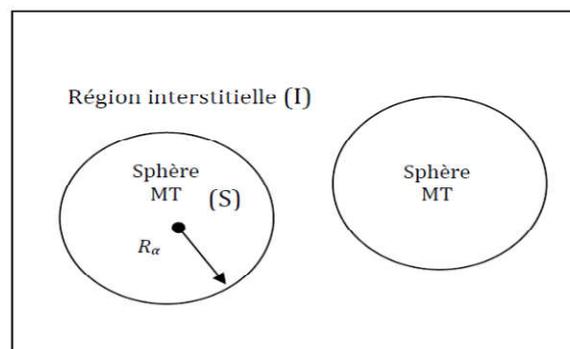


Figure II.3: Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW.

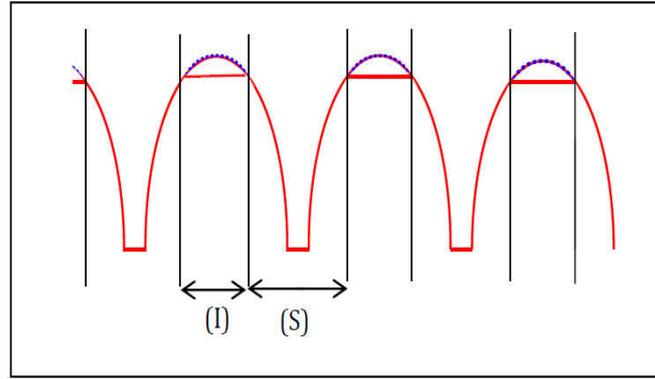


Figure II.4 : Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad \text{II.25}$$

où Ω est le volume de la maille unitaire, $C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} sont les coefficients de développement, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, \mathbf{K} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), \mathbf{G} est le vecteur de l'espace réciproque et $U_l(r)$ est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{II.26}$$

Avec V : la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par cette équation sont automatiquement orthogonales à chaque état du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad \text{II.27}$$

où u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 .

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère muffin-tin MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients $C_{\mathbf{G}}$ des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^{-1}}{\Omega^2 u_1(R_{Mt})} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} J_1(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| R_{Mt}) Y_{lm}(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad \text{II.28}$$

où l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère R_{MT} .

Les coefficients A_{lm} contiennent le terme u_l au dominateur, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles u_l s'annule à la limite de la sphère, et par conséquent, les coefficients A_{lm} divergent. De plus, si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent se produire, c'est le problème de l'asymptote [23].

❖ **La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)**

La méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW développée par Anderson et élaborée par Slater. Constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallin [22]. Dans la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)Y_{lm}(r)$, les fonctions U_l sont déterminées comme dans la méthode APW, et la fonction $U_l(r)Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{II.29}$$

En cas non-relativiste, les fonctions radiales et leurs dérivées assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Ainsi, les fonctions d'onde augmentée deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.30}$$

B_{lm} : sont des coefficients qui correspondent à la fonction $U_l(r)$.

Si on veut faire une comparaison entre les deux méthodes APW et LAPW on peut mentionner les points suivants:

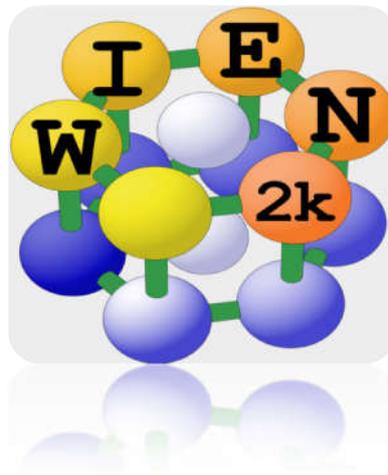
- L'énergie des bandes au point k dans la méthode LAPW est obtenue avec une diagonale unique alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Dans la méthode APW, le problème d'asymptote est résolu par l'addition de la dérivée de la fonction radiale qui assure le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales [24].

❖ **Avantages de la méthode LAPW:**

Les avantages de la méthode LAPW sont [25]:

- 1- il n'y a pas de problème d'asymptote car la contrainte supplémentaire, c'est-à-dire la continuité de la dérivée, assure le non découlement des ondes planes et des orbitales locales.
- 2- dans les sphères, les fonctions de base de la méthode LAPW ont une meilleure flexibilité que celles de la méthode APW, car on a deux fonctions à la place d'une. Ceci signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphériques.
- 3- les bandes d'énergie précises à un point k donné sont obtenues avec une seule Diagonalisation.
- 4- la convergence est obtenue plus rapidement.
- 5- le temps de calcul est réduit comparativement à la méthode APW.

Le code Wien2k



Historiquement, le code de simulation WIEN a été développé par P. Blaha et K. Schwartz de l'institut de chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2K. Le code Wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Il comporte plusieurs programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT.

La procédure de calcul passe par :

a- Initialisation

Dans l'initialisation, la première étape est de créer un fichier d'entrée *case.struct*. Ce fichier contient tous les détails de la structure telle que le type du réseau, le groupe d'espace, les paramètres de maille et les positions des atomes à l'intérieur de la cellule. Après avoir généré le fichier *case.structon* peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne

init_lapw, qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. Les programmes nécessaires sont :

NN : un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f , d'habitude pris égal à 2) et qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifier le chevauchement des sphères muffin tin.

SGROUP : ce programme détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non équivalents et produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié. Le fichier de sortie est appelé *case.struct-sgroup*.

SYMMETRY : est un programme qui génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier *case.struct_st*, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

LSTART : un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisées par **DSTART** et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence.

KGEM : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B.

DSTART : génère une densité initiale pour le cycle *SCF* (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**.

b- Calcul auto-cohérent

Quand les étapes d'initialisation sont terminées. Le cycle SCF est lancé et répété jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée (Figure II-5). Ce cycle passe par les étapes suivantes :

LAPW0 : calcul le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} à partir de la densité.

ORB : calcul le potentiel dépendant des orbitales pour la DFT+U.

LAPW1 : trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres par une méthode de diagonalisation.

LAPW2 : calcul l'énergie de Fermi et les densités de valence.

LAPWDM : calcul la matrice de densité nécessaire pour le potentiel des orbitales générés par ORB.

LCORE : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.

MIXER : Mélange les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, les densités d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont présentés dans l'organigramme suivant (Figure II-5).

c- Détermination des propriétés

Après la convergence du cycle *SCF*, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge et les propriétés optiques...etc. [26].

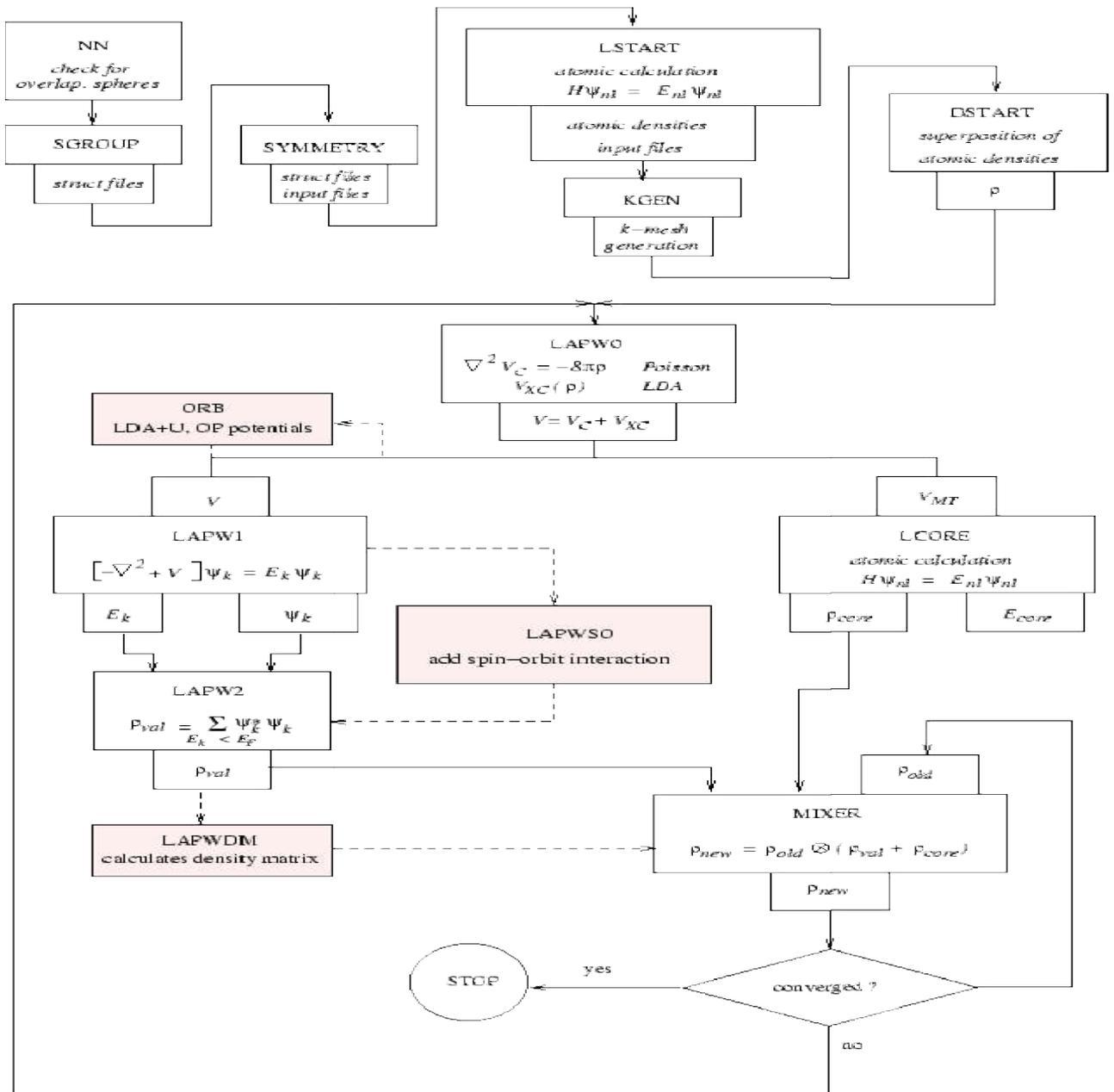


Figure II.5: Organigramme du code Wien2K [26].

Références

- [1] : **A.Boudali** (2011), Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques LaAlO_3 et XTiO_3 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$), Thèse de doctorat, Université d'Oran, Oran.
- [2] : **N. Nebbache** (2013), Analyse de la structure électronique et du mode de liaison dans des clusters octaédriques de métaux de transition à l'aide de calculs quantiques, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [3] : **A.Bahnes** (2014), Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Mémoire de Magister, université d'Oran USTO-MB, Oran.
- [4] : **H. Zaari** (2015), Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux : Cas de ZnTe , CdFe_2O_4 et MgB_2 , Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Rabat, Maroc.
- [5] : http://uel.unisciel.fr/chimie/strucmic/strucmic_ch07/co/apprendre_ch07_04.html .
- [6] : **M.Kolane** (2017), Structure électronique et propriétés magnétiques de nitrures de métaux de transition : Etude de premier principe, Mémoire de Master, Université M'Hamed Bougarade Boumerdes, Boumerdes.
- [7] : **A. Kherrouba** (2010), Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine.
- [8] : **R.Bounehas** (2014), Approche qualitative de la relation structure activité dans des dérivés bioactives de 1, 2,3-triazine, Mémoire Master, Université Med Khider Biskra, Biskra.
- [9] : **L. Jeloica** (2006), Etude ab initio des mécanismes réactionnels dans la phase initiale du dépôt par couches atomiques des oxydes à moyenne et forte permittivité, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, France.
- [10] : **H.Chemouri** (2011), Etude théorique des réactions diels-alder : régiosélectivité, stéréosélectivité, effet de solvant et de catalyseur, Thèse doctorat, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, Tlemcen.
- [11] : **R. Djemil** (2016), Cours de la Chimie Informatique Master 2, Chimie physique, Université 08 Mai 1945 Guelma, Guelma.
- [12] : **Y. Djebli** (2008), Calculs des propriétés magnétiques de nouveaux composés à base de Platine, Mémoire Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine.
- [13] : **K.Haddadi** (2013), Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés anti pérovskites de type XNCA_3 , Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, Sétif.

- [14] : **M. Khaiat** (2019), Etude ab-initio principes des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques de pérovskite SrTiO_3 de type-cubique, Mémoire Master, Université Mohamed Boudiaf Msila, Msila.
- [15] : **Y. Benallou** (2014), Etude et optimisation des propriétés structurales et électroniques du matériau pérovskite SrTiO_3 : Applications aux capteurs de pression, Thèse Doctorat, Université Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbes, Sidi Bel-Abbes.
- [16] : **L.Khabber** (2015), Caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique sous haute pression et son effet sur les propriétés électroniques et optiques de SrTiO_3 , Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif.
- [17] : **S. Benotmane** (2013), Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO_3 , Mémoire de master, Université Tahar Moulay, Saida.
- [18] : **A. Aaeid** (2010), Etude ab-initio et dynamique moléculaire des propriétés structurales et thermodynamiques de la calcite et witherite sous hautes pressions, Thèse de doctorat, Université de Lille1, France.
- [19] : **E. Bruyer** (2012), Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanides) et d'hétéro structures $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$, Thèse Doctorat, Université d'Artois, France.
- [20] : **H. Yahi** (2016), Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $d_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, Thèse Doctorat, Université 8 mai 1945 Guelma, Guelma.
- [21] : **Z. Mouissat** (2018), Etude des propriétés électroniques des semi-conducteurs ternaires (III-V), Mémoire Master, Université Mohamed Boudiaf -M'SILA, M'SILA.
- [22] : **S. Asme** (2017), Propriétés électroniques, structurales et optiques des pérovskites ternaires (phases de CsGeBr_3) par les méthodes de premiers principes, Mémoire Master, Centre Universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent, Ain-Temouchent.
- [23] : **R.Rahmani** (2018), Calcul des propriétés électroniques et magnétiques des pérovskites conductrices de type ABO_3 et leurs solutions solides par la théorie de la fonctionnelle densité, Thèse Doctorat, Université Oran 1 Ahmed ben Bella, Oran.
- [24] : **R.Mansouria** (2018), Etude des propriétés structurales électroniques et magnétiques de pérovskites PrXO_3 (X=Cr, Mn, Fe, V), Thèse Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Mostaganem.
- [25] : **S. benotmane** (2013), Etude Abinitio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO_3 , Mémoire Master, Université Dr. Tahar Moulay de Saida, Saida.

[26] : **O.Youb** (2019), Etude abinitio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux anti pérovskites, Thèse Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Mostaganem.

Chapitre III :
Propriétés structurales
et électroniques du
PbZrO₃

I. Introduction

Ce chapitre traite les différents résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales et électroniques du composé PbZrO_3 dans la structure pérovskite orthorhombique. Dans le cadre de la DFT, les méthodes de type ab initio autorisent la prédiction des différentes propriétés physiques des matériaux. Les modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des différentes mesures expérimentales les plus pertinentes même sous pression, ainsi de prédire de nouveaux effets et de concevoir des nouveaux matériaux. Pour cela les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes linéairement augmentées (**FP-LAPW**) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité implantés dans le code **Wien2k** qui nous décrit dans le chapitre précédent, en utilisant les approximations suivantes « **GGA, TB-mBJ** » pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. D'ailleurs sont avantages résident dans le fait qu'il peut traiter un grand nombre d'atomes. Notre travail est réparti en 3 étapes :

1. Etude de convergence.
2. Détermination des propriétés structurales de nos composés par l'optimisation de paramètres de réseaux, le volume de la maille élémentaire et l'énergie de l'état fondamental.
3. L'étude des propriétés électroniques telle que la structure de bande d'énergie et l'effet de pression sur le gap, la densité d'états électroniques.

I.1. présentation de composé PbZrO_3 (PZO)

La première trace écrite concernant l'étude de PbZrO_3 (PZO) remonte à 1935 [1]. Le zirconate de plomb est un matériau inorganique intéressant en raison de son avantage dans de nombreuses applications, le PbZrO_3 peut présenter une phase antiferroélectrique (**AFE**) ou paraélectrique (**PE**) selon la température, ou à température inférieure 220°C , PbZrO_3 présente une phase antiferroélectrique avec une structure pérovskite orthorhombique [2–3]. Le PZO a un groupe d'espace (D_{2h}^9 , Pbam) avec $a = 5.9764$, $b = 11.9233$, $c = 8.3093$ [4] avec un facteur de tolérance (t) 0.943. En augmentant la température au-dessus de 230°C (température de Curie de $T_c \sim 230^\circ\text{C}$ [5]), PbZrO_3 révèle une phase paraélectrique avec une structure cubique de pérovskite P_{m-3m} [6, 3] **figure III.1**. A la plage de températures de $220\text{--}230^\circ\text{C}$, il existe une phase intermédiaire qui peut être soit une phase ferroélectrique, soit une phase antiferroélectrique (rhomboédrique) [6, 7, 8].

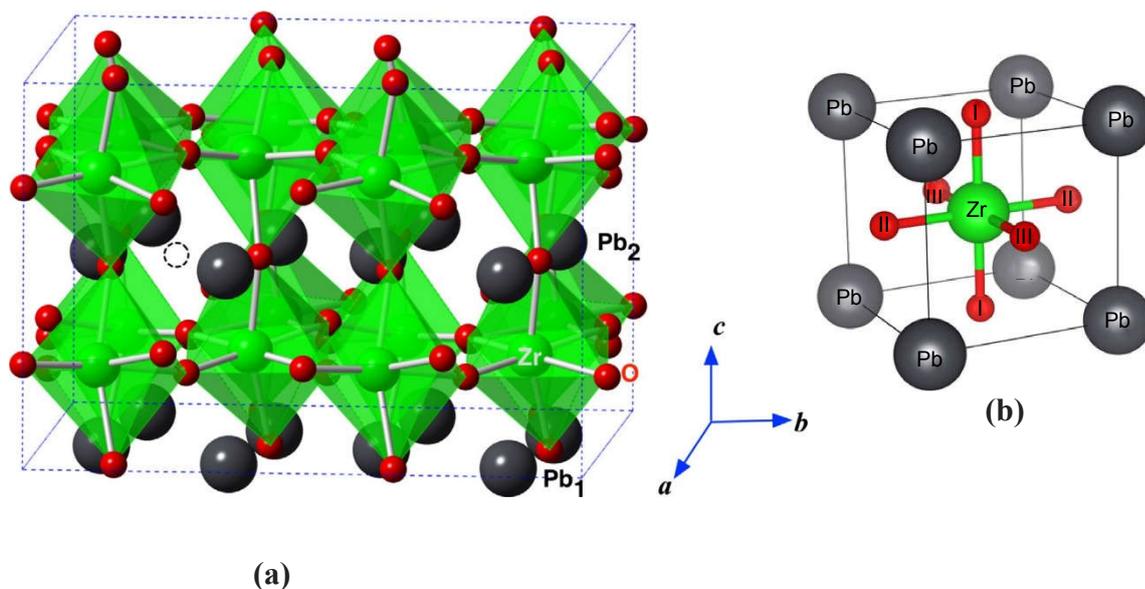


Figure III.1 : Représentation de la supercellule : a) 80 atomes du PbZrO_3 orthorhombique $Pbam$, b) maille cubique $Pm\bar{3}m$. [9,10].

De plus, PbZrO_3 est l'un des principaux composants pour la préparation de la solution solide de titanate de zirconate de plomb ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$: PZT) [11]. En particulier, la composition près de la soi-disant limite de phase morphotrope (MPB) (à $x = 0,48$) révèle la meilleure efficacité du PZT [12] qui peut être utilisé dans de nombreux appareils électroniques dispositifs [13,14]. La pérovskite antiferroélectrique PbZrO_3 est considérée comme un candidat prometteur pour des applications en stockage d'énergie [15], conversion d'énergie électrothermique, [16,17] et transducteurs [18,19].

I.2 Procédures de calcul

I. 2.1. Détails de calcul

Dans cette étude, la résolution des équations de Kohn-Sham [20] nous permettent de calculer les propriétés structurales et électroniques de pérovskite **PZO** orthorhombique. Les calculs de base ont été réalisés en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentée à potentiel total (FP-LAPW) [21], mis en œuvre dans le code Wien2k [22], et au sein de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [23, 20], on effectue que les calculs à spins polarisés sera négligé car notre matériau est non magnétique (NM). Le potentiel d'échange et de corrélation a été modélisé dans le cadre des approximations suivantes : approximation du gradient généralisé GGA développée par Perdew-Berke et Ernzerhof (PBE) [24]. Pour le but de sous-estimation les gaps d'énergie, ainsi nous utilisons une autre

approximation « TB-mBJ » dit potentielle modifiée de Becke-Johnson [25] pour mieux prédire les propriétés électroniques et fournit les meilleures gaps énergétiques avec une précision plus proche à l'expérimental. La maille unitaire dans la méthode FP-LAPW divisé en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (sphères Muffin-tin) de rayon R_{MT} , (ii) la région interstitielle. Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ auto-cohérente et sont développées en combinaison harmonique sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un moment angulaire l_{max} , et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{MT} * K_{max}$ (R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère R_{MT} , K_{max} est le vecteur d'onde maximum de coupure dans l'espace réciproque). La première étape de ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants qui influent sur le temps et la précision du calcul :

1. Les rayons Muffin-tin (R_{MT}) qui déterminent la distance entre les plus proches voisins, en considérant que les atomes ne chevauchent pas entre eux (il n'y aura aucun recouvrement de sphère Muffin-tin MT) et en évitant la fuite de la charge des électrons de cœur de la sphère.
2. Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin (ZIB).

Le matériau PbZrO₃ se cristallise dans la structure orthorhombique de groupe spatial « Pbam » **figure (III.2)** numéroté dans les tableaux internationaux de la cristallographie N° (55) avec une 40 atome. Pour le développement de la base FP-LAPW les rayons atomiques des sphères muffin-tin R_{MT} (bohr) et la configuration électronique pour chaque atome (Pb, Zr, O) que nous avons utilisée sont consignés sur le **tableau III.1**

Tableau III.1 : les Configurations électroniques et rayons R_{MT} des atomes Pb, Zr, O.

Atome	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique	R_{MT} (bohr)
Pb	82	$[\text{Xe}]_{54} 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$	2.8
Zr	40	$[\text{Kr}]_{36} 4d^2 5s^2$	2.2
O	8	$[\text{He}]_2 2s^2 2p^4$	1.65

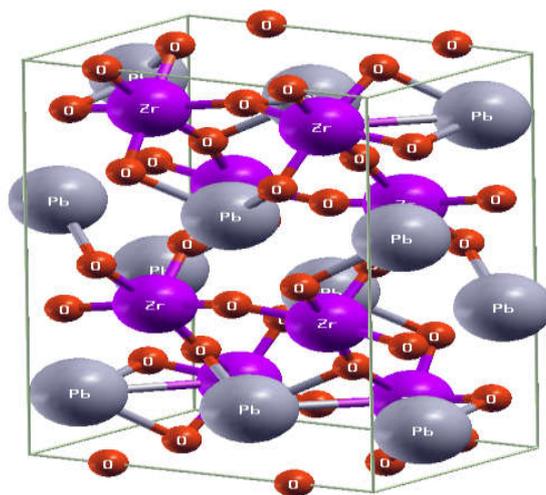


Figure III.2 : structure PbZrO_3 orthorhombique présentée par le programme XCrySDen.

L'initialisation de calcul c'est une étape qui se présente avec une série de programmes générant des fichiers d'entre pour la résolution l'équation de Schrödinger et pour définir une densité de départ pour la détermination du potentiel pour cela nous utilisant l'outil « structurgen » dans laquelle on spécifié les paramètres structuraux de PbZrO_3 et les paramètres expérimentaux, L'énergie de séparation des états de cœur et des états de valence est basée sur -6.0 Ry ce cycle sera répété jusqu'à l'obtention des résultats stable c'est ce qu'on appelle la convergence qui présenter dans le titre suivant.

I.2.2 Test de convergence

Avant de calcule les propriétés structurales et électroniques de matériau PbZrO_3 il est nécessaire de déterminer l'état fondamental c'est-à-dire l'énergie E_{tot} optimal de système étudier pour le but de minimiser le temps du calcul et fiabilité des résultat, donc pour cela le test de convergence à étudier l'énergie total en fonction deux paramètres à ajuster qui sont les paramètres d'entrée : la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin qui donné par le nombre de points K (nkpt), énergie de coupure ou cutoff ($R \cdot K_{\text{max}}$). Les résultats sont obtenus avec une convergence de l'ordre 10^{-4} Ry.

I.2.2.a Convergence du nombre de points K (point spéciaux K)

Nous avant exécuté le cycle SCF pour obtenir le nombre de points k optimal représentant dans le maillage de 1^{er} zone de Brillouin. De premier temps on fixe la valeur de cutoff ($R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}}$) à 6.5 et on varier le nombre des K points dans l'intervalle [12 à 84], on fait calculer la variation de l'énergie total minimal pour chaque valeur de nombre de points K.

Les résultats de calcul sont illustrés graphiquement dans la courbe d'optimisation de nombre de points K dans la (Figure III.3) et le (tableau III.2) clarifient le choix des paramètres de calcul.

Tableau III.2 : L'étude de convergence de E_{tot} vs $nkpt$ ($R^*K_{max}=6.5$).

grille	nkpt	E_{tot} (Ry)
6 3 4	12	-396062,1495
8 4 5	24	-396062,1480
9 4 6	30	-396062,1325
9 5 6	45	-396062,1345
10 6 7	60	-396062,1422
12 6 8	72	-396062,1456
13 6 8	80	- 396062,1472
14 6 8	84	-396062,1474

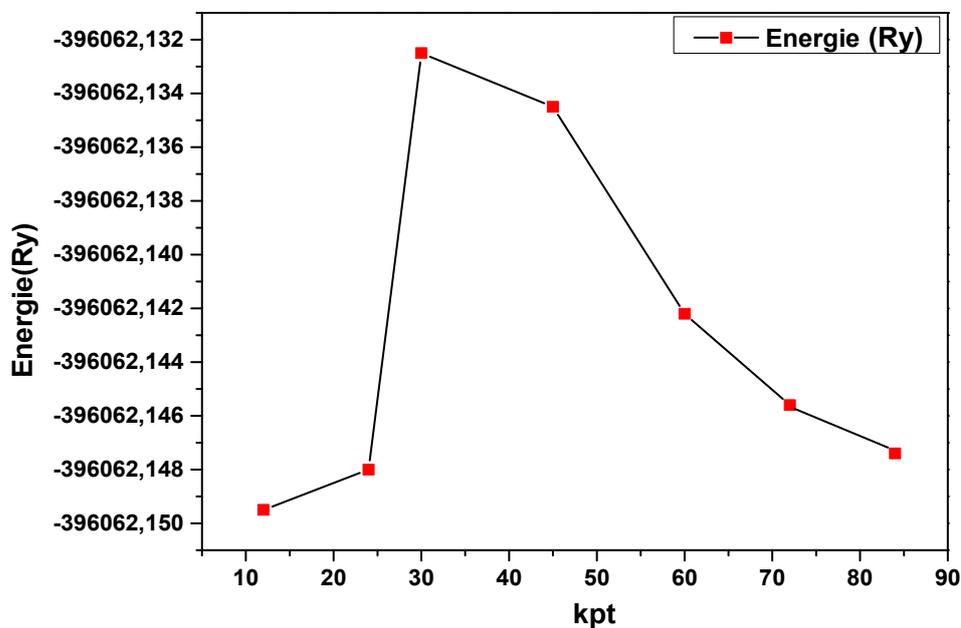


Figure III.3 : L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de $nkpt$ ($R^*K_{max}=6.5$).

I.2.2.b Convergence du paramètre R^*K_{max} ($R_{MT}^*K_{max}$)

Cette étape c'est la 2^{ème} test de convergence, pour cela on fixe le nombre des points K à la valeur trouver précédemment qui présent le nombre de point K minimal ($nkpt = 80$), et on varier la valeur de paramètre ($R_{MT} * K_{max}$) de 5 à 7 par pas 0.25, on fait calculer la variation de l'énergie total minimal pour chaque valeur de ($R_{MT} * K_{max}$). Les résultats de calcul sont illustré graphiquement dans le courbe d'optimisation de cutoff ($R_{MT} * K_{max}$) dans la (**Figure III.4**) et le (**tableau III. 3**) clarifient le choix des paramètres de calcule.

Tableau III.3 : L'étude de convergence de E_{tot} vs $R * K_{max}$ ($nkpt = 80$).

R*Kmax	E (Ry)
5.00	-396062.1089
5,25	-396062.1156
5,50	-396062.1135
5,75	-396062.1288
6.00	-396062.1241
6,25	-396062.1366
6,50	-396062.1472
6.75	-396062.1485
7.00	-396062.1498

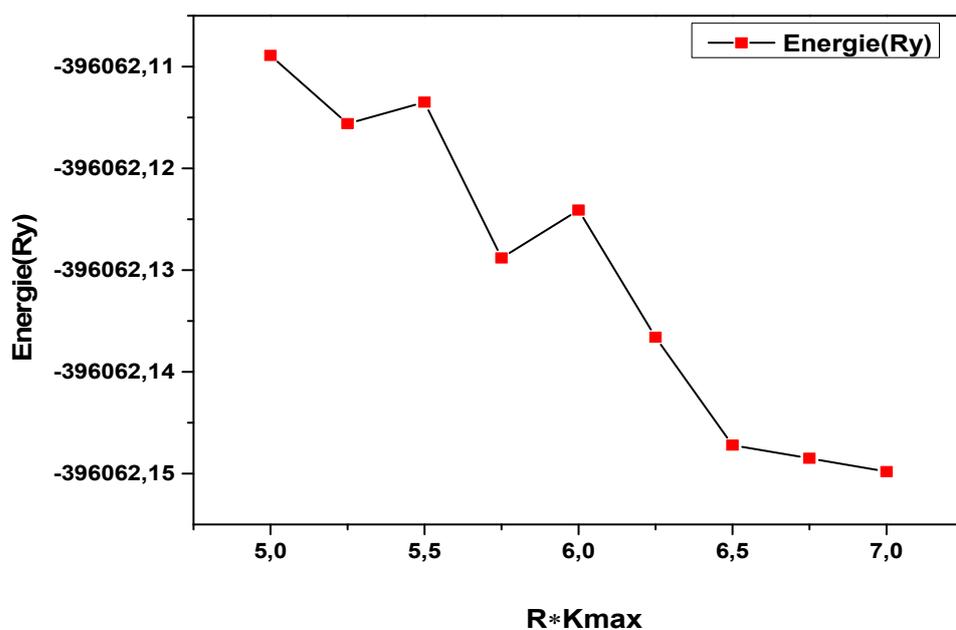


Figure III.4 : L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de $R * K_{max}$ ($nkpt = 80$).

On examinant les résultats obtenu par les deux tests, on voit bien que les valeurs optimales obtenues pour le nombre de points K utilisé pour échantillonner la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque et le R^*K_{max} sont égales aux valeurs 80 qui correspondent à une grille (13×6×8) et 6.5 respectivement pour une stabilité plus grande de l'énergie totale à

-396062,1472 Ry, ces dernières sont les valeurs qu'on va utiliser pour la démarche des calculs des propriétés structurales et électroniques.

II. Propriétés structurales de PbZrO₃

La première étape dans les calculs de premier principe ab-initio est de trouver la géométrie optimisée de la structure cristalline pour passer à l'intégration aux autres propriétés physiques (électronique, thermodynamique...). Afin de déterminer les propriétés structurales, on utilise la procédure d'évaluation de l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau a, b, c et les positions atomiques de phase orthorhombique au voisinage de la valeur expérimentale pour laquelle notre structure serait stable. L'optimisation s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive $E=f(v)$ tout en gardant les rapports b/a, c/a constants puis l'optimisation du paramètre b par l'évaluation de l'énergie totale en fonction du rapport b/a avec le volume, et le rapport c/a constant) aussi pour le paramètre c par l'évaluation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a avec le volume et le rapport b/a constant) pour définir les paramètres de maille finale. Les paramètres de maille à l'équilibre et le module de compressibilité B et sa dérivée B' ont été déterminés en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [26] :

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

Avec :

↳ E_0 et le V_0 : l'énergie et le volume à l'équilibre sont donnés par le minimum de la courbe $E = f(v)$ à ($T=0$ K, $P=0$ GPa).

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{1/B'} \quad (\text{III.2})$$

↳ B et le B' (GPa) : sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

Le module de compressibilité B qui nous permet de connaître la rigidité de matériau est déterminé par la courbure à V_0 dans l'équation:

$$\mathbf{B} = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (\text{III. 3})$$

La dernière étape de l'étude structural c'est l'optimisation des positions atomique cette étape s'appelle la relaxation de la structure qui sert a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie total pour plusieurs configuration atomique déterminer les paramètres interne (les positions atomique), cela indique l'utilisation le critère à minimiser l'énergie et annulé les force inter atomique pour ajustée les postions réelle. La procédé d'itération répété 20 foie jusqu'à ce que le l'énergie totale converge pour énergie inferieur à 0.1 mRy.

La **figure (III.5)** illustrée la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu pour le composer PbZrO₃ par l'approche GGA.

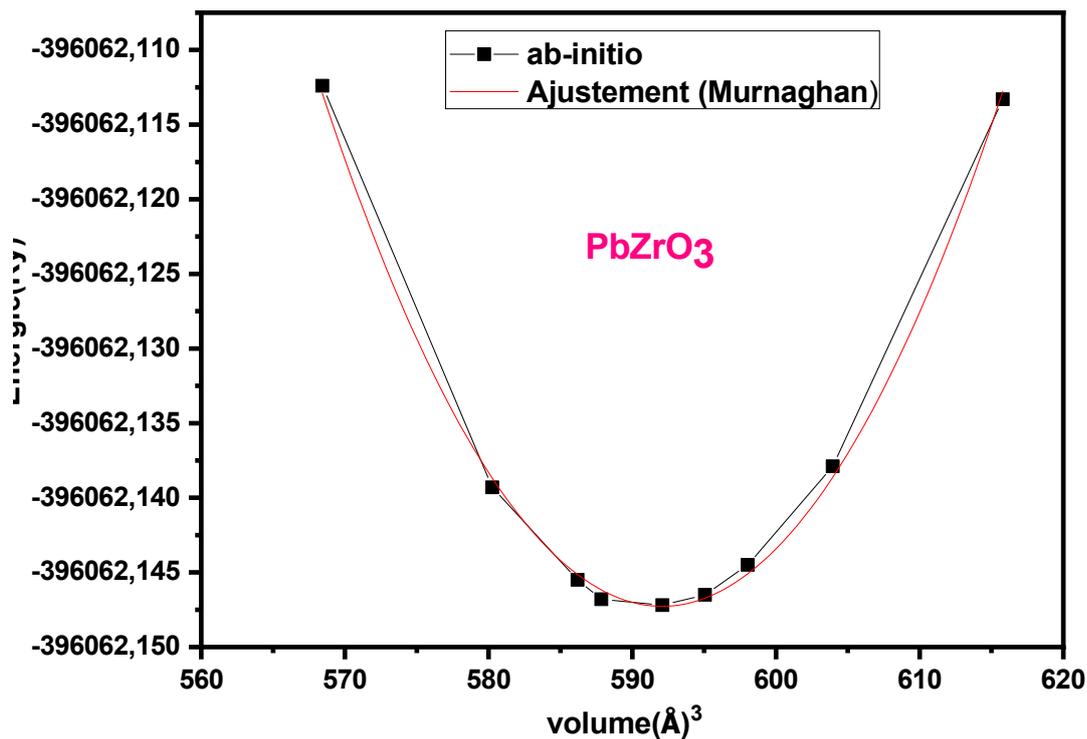


Figure III.5 : Optimisation de l'énergie total en fonction de volume pour le composer PbZrO₃ en utilisant l'approximation GGA.

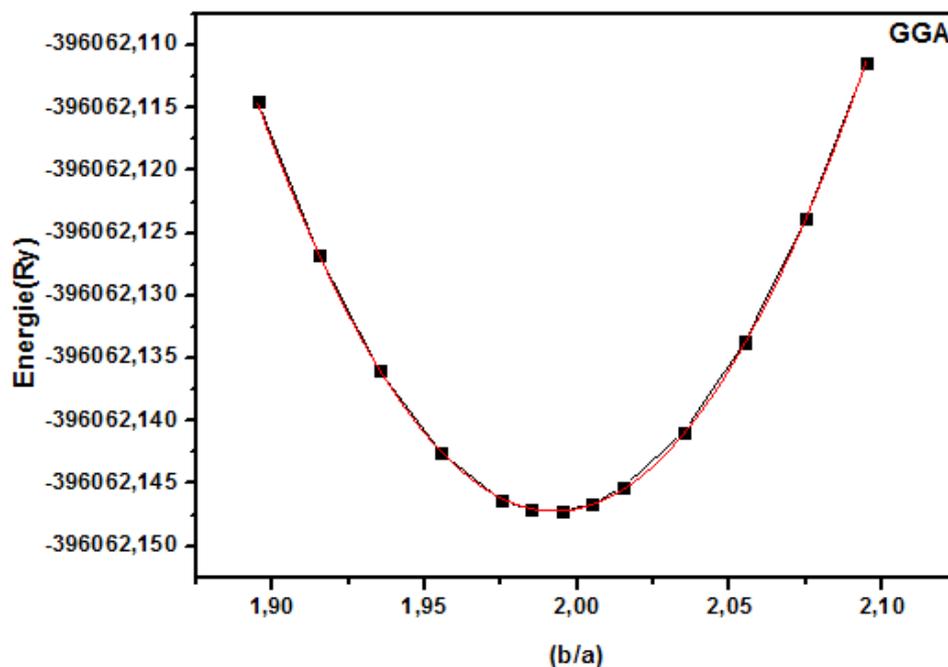


Figure III.6 : Optimisation de rapport b/a : $E(\text{Ry}) = f(b/a)$.

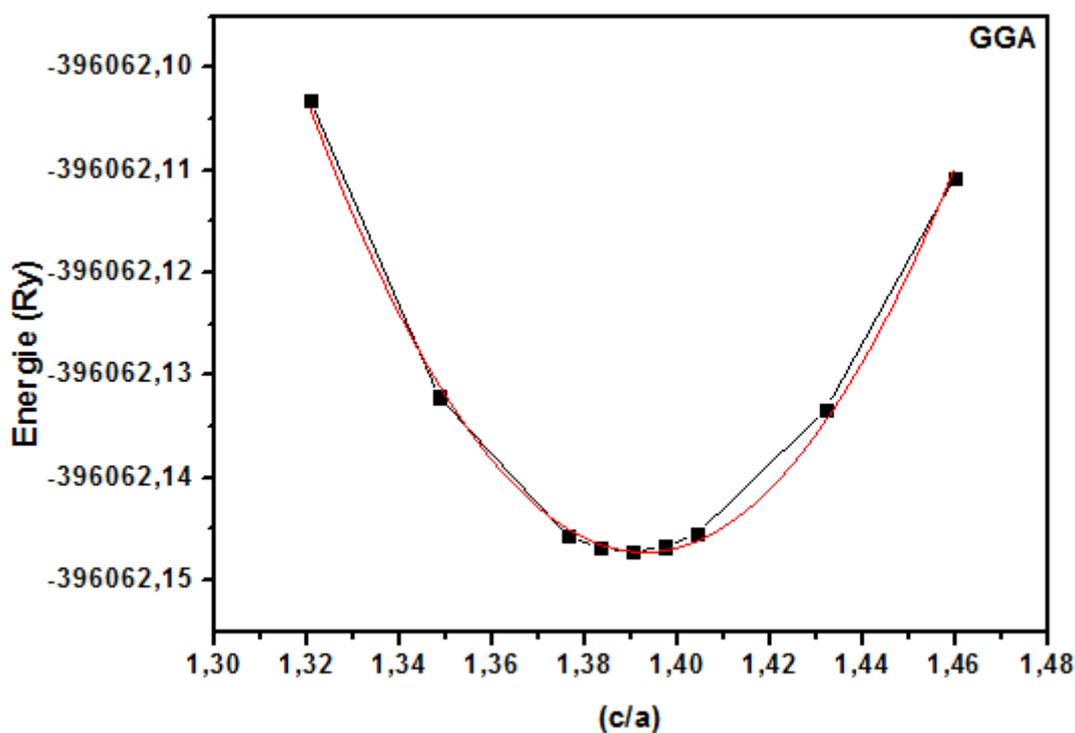


Figure III.7 : Optimisation de rapport c/a : $E(\text{Ry}) = f(c/a)$.

En analysant la courbe à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan, nous avons déterminé l'ensemble des résultats numériques pour tous les paramètres de réseaux a_0 , b_0 , c_0 (Å), le volume V , module de compressibilité B (GPa), E_0 à l'état fondamental à travers l'étude

structural de compose PbZrO₃ dans la structure orthorhombique sont regrouper dans le **tableau (III.4)**, en comparaison avec les valeurs expérimentales et autre résultat théorique .

Tableau III.4 : Paramètres structuraux du PbZrO₃.

PbZrO ₃	Théorique GGA	Expérimental [4]	Autre [27]
a(Å)	5.9764	5.8736	5.9636
b(Å)	11.9233	11.7770	11.7724
c(Å)	8.3093	8.1909	8.3428
V(Å) ³	592.107507	566.592297	585.7136
B(GPa)	142	-	148.7071
E ₀ (Ry)	-396062.147	-	-

Les **figures (III.6, III.7)** illustrée précédemment présenté l'optimisation des rapports b/a, c/a où les valeurs minimal de b/a, c/a sont 1.99, 1.39 respectivement obtenu a partir de dérivé de l'équation $E = f(b/a, c/a) = 0$ pour le but de définir les paramètres de la maille final la plus stable énergétiquement.

Le **tableau (III.5)** rassemble les résultats obtenus des positions atomiques relaxées ainsi que les résultats expérimentaux travaillés pour la comparaison.

Tableau III.5 : Caractéristiques géométriques de PZO phase orthorhombique : positions atomique expérimentales, théoriques.

Position atomique						
Atome	Théorique par GGA			Expérimental [4]		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Pb ₁ (4g)	0.6961	0.1227	0	0.6991	0.1228	0
Pb ₂ (4h)	0.7017	0.1298	0.5	0.7056	0.1294	0.5
Zr (8i)	0.2408	0.1241	0.2491	0.2414	0.1248	0.2486
O ₁ (4g)	0.2740	0.1557	0	0.2756	0.1560	0
O ₂ (4g)	0.2981	0.0957	0.5	0.3011	0.0956	0.5
O ₃ (8i)	0.0312	0.2607	0.2793	0.0317	0.2622	0.2798
O ₄ (4f)	0	0.5	0.2035	0	0.5	0.2026
O ₅ (4e)	0	0	0.2296	0	0	0.2293

Par comparaison les résultats sur les paramètres de réseau (a, b, c) et le volume V à l'équilibre obtenu par la méthode FP-LAPW et à partir de l'approximation GGA présentée dans le **tableau (III.4)**. On constat que les valeurs de $a= 5.9764\text{\AA}$, $b = 11.9233\text{\AA}$, $c = 8.3093\text{\AA}$, $V= 592.107507\text{\AA}^3$ sont supérieur comparativement aux expérimental par une surestimation typique de la GGA avec un pourcentage d'erreur d'ordre 1.72%, 1.22%, 1.42%, 4.30\AA^3 respectivement donc elles sont en excellent accord avec l'expérience et plus proche à autre résultat théorique calculé par littérature, la valeur de module de compressibilité B de structure orthorhombique est considérable et cela indique que le cristal est dure qui peut être attribué a la liaison covalente de système. Aussi pour les positions atomiques optimisées les atomes occupent des nouveaux sites qui sont compatible avec la structure orthorhombique expérimental **tableau (III.5)**.

III. Propriétés électroniques de PbZrO₃

Les propriétés électroniques nous permet d'utilisant le concept de description de la structure électronique qui rende compte de la différence de la nature de liaison que se soit physique ou chimique qui se forment entre les différents éléments qui entrant dans la composition de matériaux pour une exploitation optimal. Ces propriétés comprennent la structure de bande d'énergie, la densité d'état, et la densité de charge électronique (propriété de transport électronique, transfert de charge).

III.1. Structure de bande

Les équations de la mécanique quantique basées essentiellement sur la notion de « quantification » des niveaux d'énergie des électrons dans un atome, et pour cela la structure de bande représente la modélisation des l'énergie possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k (long des directions spécifiques dans ZB). Ces bandes sont présentées dans l'espace réciproque, les calculs de structure de bande de notre pérovskite PbZrO₃ ont été réalisés suivant des directions spécifiques de haute symétrie représentées dans la première zone de Brillouin caractérisé par les points de haute symétrie, et associée a la structure de phase orthorhombique primitive (ORC), cette dernière illustré dans la **figure III.8**.

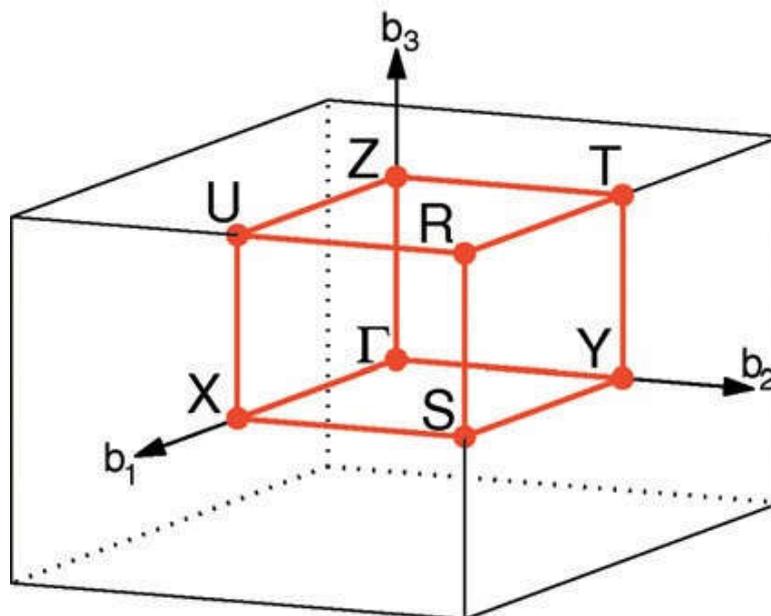


Figure III.8 : Première zone de Brillouin de réseau orthorhombique primitive (ORC) avec pointes de hautes symétries Γ -X-S-Y- Γ -Z-U-R-T-Z|Y-T|U-X|S-R [28].

Tableau III.6 : Positions des pointes spécifiques de haute symétrie de (ORC) dans l'espace réciproque de vecteurs de base b_1, b_2, b_3 [28].

$\times b_1$	$\times b_2$	$\times b_3$		$\times b_1$	$\times b_2$	$\times b_3$	
0	0	0	Γ	1/2	0	1/2	U
1/2	1/2	1/2	R	1/2	0	0	X
1/2	1/2	0	S	0	1/2	0	Y
0	1/2	1/2	T	0	0	1/2	Z

Sur la base de cette description, ou le zéro énergétique est sélectionné pour un paramètre important de structure de bande c'est le niveau de Fermi qui est fixe et présente la plus haute énergie occupée par les électrons à $T = 0K$, sa position par rapport à la bande de valence et la bande de conduction est importante pour la prédiction de propriétés de matériaux étudiés, pour les semi-conducteurs ou $\Delta E \leq 1$, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite (gap) qui est le point critique de structure de bande et qui exprime l'énergie de séparation de la bande de valence et la bande de conduction à travers ce dernier en distinguant deux types de gap :

- **Gap direct** si le maximum de bande de valence et le minimum de bande de conduction sont situés à la même vecteur d'onde dans la zone de Brillouin.
- **Gap indirect** si le maximum de bande de valence et le minimum de bande de conduction sont situés à vecteurs d'onde différents dans la zone de Brillouin.

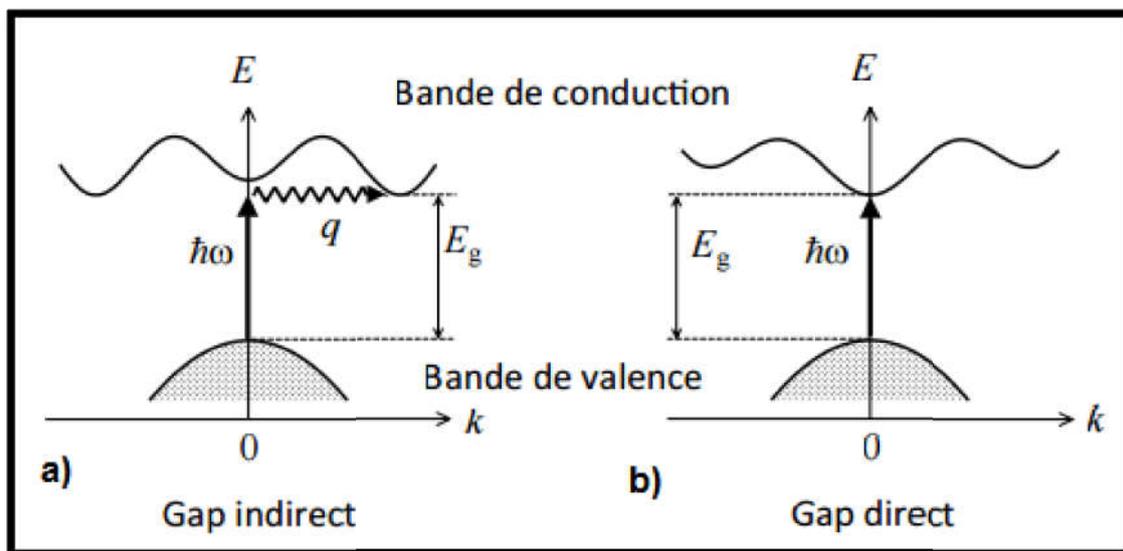


Figure III.9 : a) *gap indirect*, b) *gap direct*.

La structure de bande électronique de PbZrO_3 est calculée avec les paramètres de la maille théorique optimisée obtenue précédemment par l'approximation GGA à 0 (GPa), en utilisant les deux approches suivantes : GGA, TB-mBJ à l'aide d'un calcul auto-cohérent (SCF). Pour un intervalle énergétique (-8 eV à 5 eV) les deux structures de bande sont présentées dans la **figure III.10**. En remarquant selon la façon de la bande de conduction et la bande de valence sont réparties que le PbZrO_3 a un comportement semi-conducteur car il se caractérise par deux gap directs dans la direction de points de haute symétrie élevés X et Γ et un large gap indirect où le maximum de bande de valence (BV) a été pris comme origine des énergies indiquées sont donc relatives à zéro arbitraire est situé au point X et le minimum de bande de conduction (BC) est au point Γ les énergies de gap direct et indirect sont regroupées dans le **tableau III.7**.

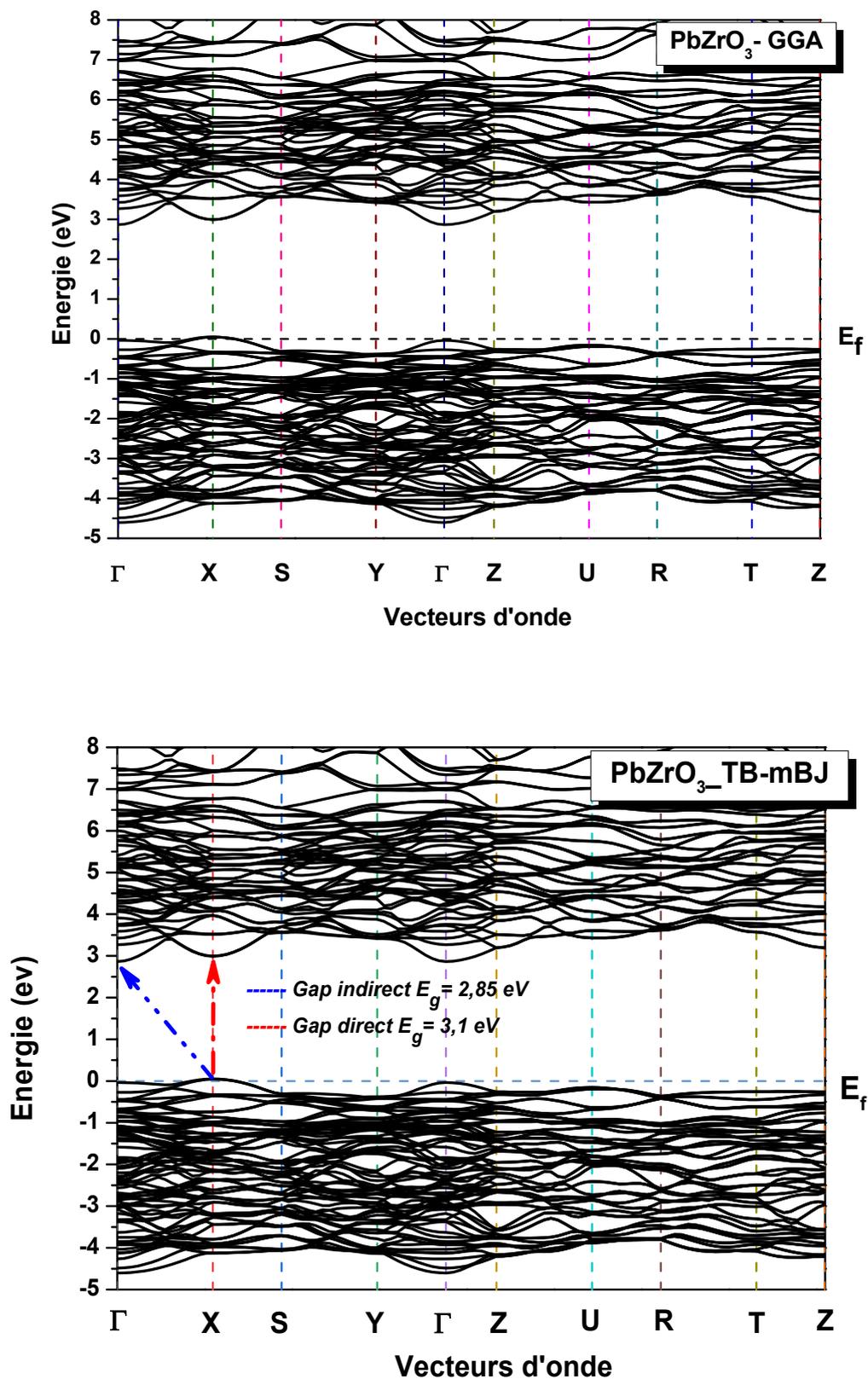


Figure III.10. Structure de bande PbZrO_3 en GGA, TB-mBJ.

Tableau III.7 : Valeurs des gaps énergétique obtenu de structure PbZrO₃ pour les deux approximations (GGA, TB-mBJ).

Composé	Gap énergétique	
	direct (eV)	indirect (eV)
PbZrO₃		
GGA	$E_g(X \rightarrow X) = 2.89$	$E_g(X \rightarrow \Gamma) = 2.75$
	$E_g(\Gamma \rightarrow \Gamma) = 2.82$	
TB-mBJ	$E_g(X \rightarrow X) = 3.1$	$E_g(X \rightarrow \Gamma) = 2.85$
	$E_g(\Gamma \rightarrow \Gamma) = 2.83$	

A travers le tableau d'énergie de gap montre que l'approximation TB-mBJ amélioré la précision des valeurs d'énergie de band interdit.

III.2 : Effet de pression sur le gap énergétique

Dans cette conception la structure de bande ne relève pas seulement les propriétés électroniques et physiques mais elle joue un rôle essentiel dans les dispositifs électroniques. En effectuant Les calcules FP-LAPW pour étudiée la variation de l'énergie de gap de point de haut symétrie en fonction de pression hydrostatique (volume) de composé considéré en utilisant l'approximation TB-mBJ et seci pour un gap qui varie de 2.4 à 2.9 eV et le volume de la cellule unitaire qui varie a quelque points sont 0%, -2%, -4%, -6% qui présentent les valeurs 592.1, 591.8, 591.4, 591.1 en (Å)³ respectivement à partir de volume optimal obtenu (592.107507 Å³). La variation du volume de la maille en fonction de pression est déterminée d'après l'équation de Murnaghan [26] par l'expression suivant :

$$p = \frac{B_0}{B_0'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (\text{III.4})$$

Avec :

- V_0 volume optimal obtenu à pression 0 GPa.
- p la pression pour un volume V .

Dans (figure III.11) on observe clairement que le gap énergétique augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de volume, et inversement avec la pression ce qui montre un élargissement de bande de valence (BV) et bande de conduction (BC), pour cela le gap change la nature sous l'effet de pression suggérant l'apparition de caractère ionique et les contours représentant les états de valence Pb et Zr diminuent et disparaissent complètement.

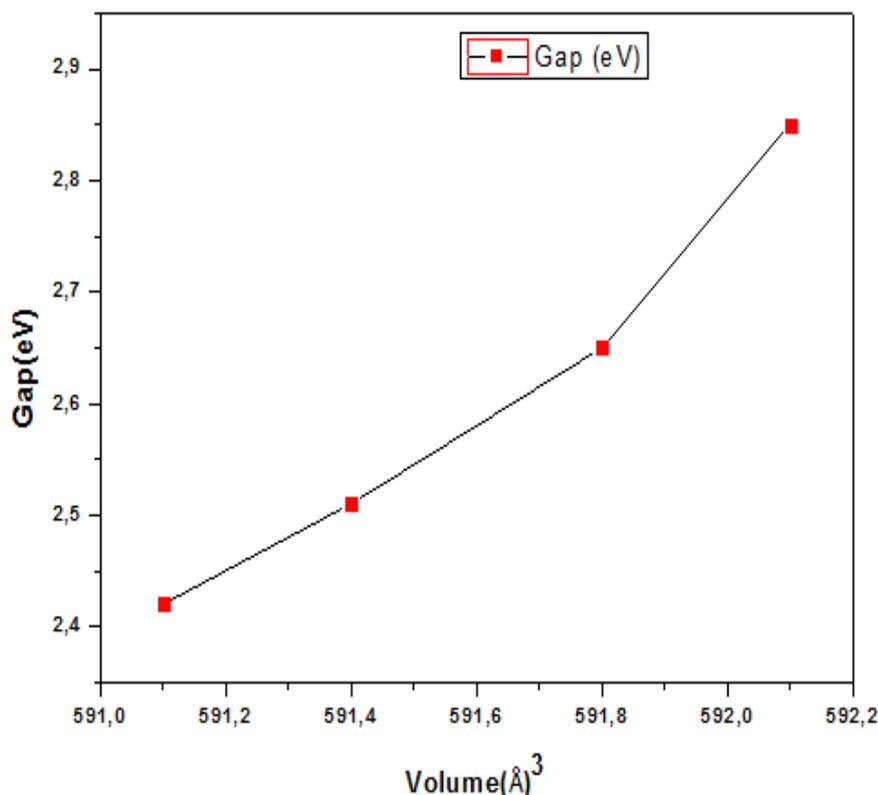


Figure III.11 : Variation de gap énergétique en fonction de volume pour PbZrO_3 .

III.3 : La densité d'états électroniques

Pour obtenir une compréhension plus approfondie de la structure de bande électronique sur tout la zone de Brillouin il est nécessaire de déterminer la densité d'états électronique (DOS) qui définit la distribution générale des états électroniques de matériaux en fonction de l'unité de l'énergie pour connaître la nature et les états responsables des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal (taux d'occupation pour chaque état et transfert des charges entre les orbitales atomiques), le type d'hybridation et leur influence sur ses propriétés physiques. Nous avons utilisé l'approximation GGA et pour le but de calculer les densités d'états électroniques partielles (PDOS) pour les différents éléments qui le composent en projetant la densité sur des harmoniques sphériques de type s, p, d, f ainsi que la densité d'état totale (TDOS), les

résultats ces derniers sont illustrés dans la **figure III.12** du composé semi-conducteur PbZrO₃ orthorhombique. En projetant l'énergie entre -18.5 et 15 eV avec le niveau de Fermi E_f indiqué par une ligne verticale discontinue présente l'origine de l'énergie située à 0 eV.

L'analyse des courbes de la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) il ressort clairement l'existence de quatre régions distinctes séparées par des gaps. Dans la bande de valence (BV) constituée de trois régions dans des intervalles énergétiques suivants : de -17.45 eV à -14.82 eV, et de -7.44 eV à -5.97 eV, et de -4.49 eV à 0.00 eV, dans la bande de conduction (BC) constituée d'une seule région dans un intervalle énergétique de 2.87 eV à 15 eV la détermination des caractères orbitaux pour les régions énergétiques nous permet de déterminer la valeur de l'énergie de bande interdite pour notre matériau semi-conducteur.

La contribution des différents états électroniques d'un atome à l'autre dont on peut noter les remarques suivantes :

Au dessous de niveau de Fermi (bande de valence)

↳ Dans l'intervalle énergétique le plus bas (BV) de -17.45 eV à -14.82 eV provient une contribution considérable des éléments O et Pb qui légèrement due à l'hybridation des états 2s (O) avec 5d (Pb) respectivement tandis que la contribution de l'état 5p de l'élément Zr est très faible, en revanche les doublets de bande pour les deux éléments Pb et O attribués aux interactions entre les atomes voisins (O-O, Pb-Pb).

↳ Dans l'intervalle énergétique de -7.44 eV à -5.97 eV présente un pic intense qui exprime la contribution majoritaire de l'élément Pb qui due à l'état 5s avec la contribution de l'élément O qui due à la faible bande de l'état 2p.

↳ Dans l'intervalle énergétique le plus haut (BV) de -4.49 eV à 0.00 eV (près du niveau de Fermi) contient une large bande qui est dominée essentiellement par une très grande contribution de l'élément O beaucoup plus que les autres éléments qui due à la contribution de l'état 2p avec l'état 4d de l'élément Zr cette hybridation des états responsable de l'effet covalent dans la liaison zirconium-oxygène (Zr-O), tandis qu'une petite présence de bande de l'état de Pb se confirme une faible liaison covalente plomb-oxygène donc l'apparition de caractère ionique (Pb-O).

En conclusion, on constate deux types d'interaction ; Zr (5s) et O (2p) au voisinage du niveau de Fermi (BV) [-5, 0] eV et entre [3, 7] eV (BC) ce qui conduit à la formation d'une liaison covalente d'un caractère ionique, et aussi entre Pb (5d) et O (2p) dans l'intervalle [3,

7] eV de la bande de conduction, ce qui reflète un transfert de charge de l'atome de Pb à l'atome d'O conduisant la formation d'une liaison covalente d'un caractère ionique fort.

Au dessus de niveau de Fermi (bande de conduction)

↳ Dans l'intervalle énergétique de 2.87 eV à 15 eV est composée entièrement par une importante contribution des deux éléments Zr et Pb qui sont dues à les l'état orbitales 4d-Zr et 6p-Pb avec une faible contribution 2p-O et (4f, 6s)-Pb qui se conduit a une liaison mixte ionique-covalente.

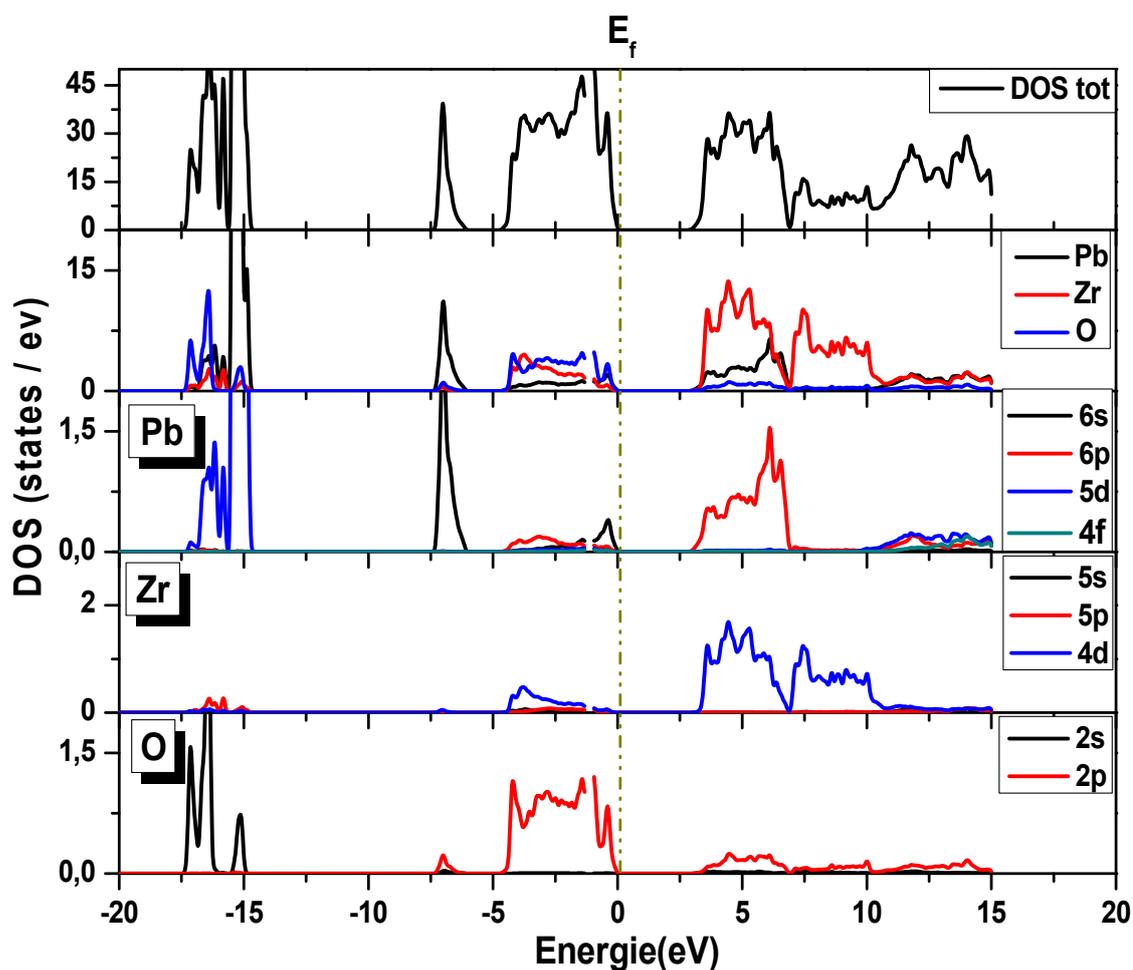


Figure III.12 : Densité d'état électronique total (TDOS) et partielles (PDOS) pour PbZrO_3 calculées en employant la GGA.

III.4 La densité de charge électronique

La densité de charge électronique qui présente généralement dans un plan et selon une direction est un outil complémentaire important pour mieux expliquer le transfert de charge, et utilisé pour décrire la redistribution de densité de charge électronique et par conséquent l'analyse et la visualisation la nature des liaisons chimiques dominantes entre les atomes du solide à savoir le caractère ionique ou covalent, et pour cela nous avons calculé la densité de charge de valence total de matériau PbZrO_3 orthorhombique sous forme d'une inspection des contours énergétiques situés dans le plan le plus dense (110) et qui contient les ions des trois espèces Pb, Zr, O en considérant que les atomes Pb et Zr ont plus d'électrons de cœur donc ont une densité de charge électronique plus élevée que l'atome d'oxygène qui a plus d'électrons de valence par rapport à la position de noyau. Ces résultats sont représentés dans la **figure III.13**. On constate clairement que la plupart de la distribution de densité électronique est située dans la direction de Zr-O cela est dû à la nature covalente de la liaison Zr-O cette nature covalente de ce cristal a été jugée essentielle pour la ferroélectricité dans les pérovskites, par contre, on constate une interaction non directionnelle entre Pb et O, ce qui montre que la liaison Pb-O a une nature typiquement ionique et pour cela le résultat est en accord avec le DOS.

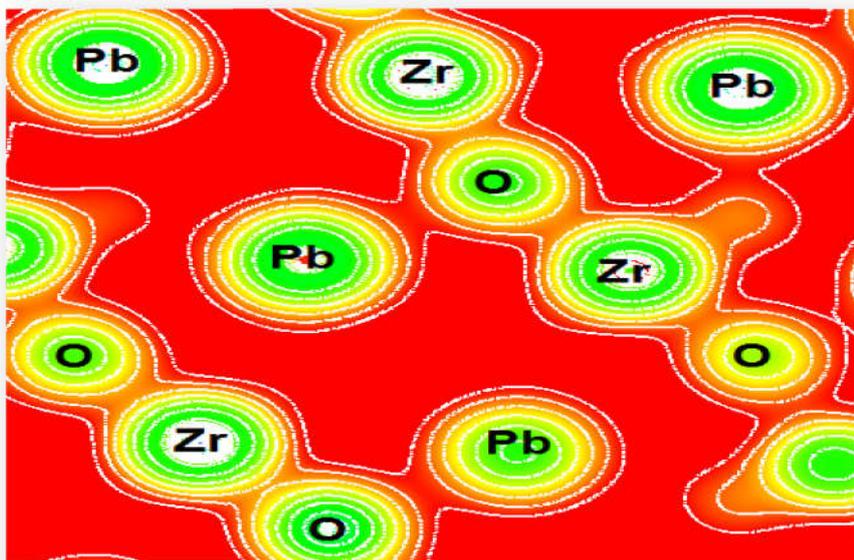


Figure III.13 : La densité de charge électronique du PbZrO_3 dans le plan (110) en utilisant *TB-mBJ* présenté par *XCrySDen*.

Références

- [1]: **A. Hoffmann**. Untersuchungen über Verbindung en mit perowskit struktur. *Z. Phys. Chem. B*, **28** :65,(1935).
- [2]: **E. Sawaguchi, H. Maniwa**, and S. Hoshino, *Physical Review*, **83**, 1078–1078 (1951).
- [3] : **W. Qu, X. Tan, N. Vittayakorn**, S. Wirunchit, and M.F. Besser, *Journal of Applied Physics*, **105**, 014106–014105 (2009).
- [4] : **H. Fujishita, Y. Ishikawa, S. Tanaka**, A. Kawaguchi and S. Katano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72**, p. 1426-1435 (2003).
- [5]: **S. Wirunchit**, and N. Vittayakorn, *Journal of Applied Physics*, **104**, 024103–024106 (2008).
- [6]: **D. Viehland**, *Physical Review B*, **52**, 778–791 (1995).
- [7]: **Z. Xu, X. Dai**, D. Viehland, D.A. Payne, Z. Li, and Y. Jiang, *Journal of the American Ceramic Society*, **78**, 2220–2224 (1995).
- [8]: **H. Fujishita, and S. Hoshino**, *Journal of the Physical Society of Japan*, **53**, 226.
- [9]: M. Chotsawat et al. / *Computational Materials Science* 115 99–103, (2016).
- [10]: <https://www.nature.com/articles/ncomms3229.pdf>.
- [11] : **B. Jaffe, W.R. Cook Jr**, and H. Jaffe, Chapter 8 – perovskite niobates and tantalates and other ferroelectric and antiferroelectric perovskites in: *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, pp. 185–212 (1971).
- [12]: **E.A. Neppiras**, *Journal of Sound and Vibration*, **20**, 562–563 (1972).
- [13]: **.B. Lang**, *Physics Today*, **58**, 31–36 (2005).
- [14]: **J.F. Scott**, *Ferroelectric Memories*, Springer, (2000).
- [15]: **Burn, I.; Smyth**, D. M. Energy Storage in Ceramic Dielectrics. *J.Mater. Sci.*, **7**, 339-343, (1972).
- [16] : **A.Mischenko**, S. Zhang, Q. Scott, J. F. Whatmore, R. W.; Mathur, N. D. Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃. *Science*, **311**, 1270-1271, (2006).

- [17]: **J. Parui, S.B. Krupanidhi**, Electrocaloric Effect in antiferroelectric PbZrO₃ thin films. Phys. Status Solidi RRL, 2, 230-232, (2008).
- [18]: **Berlincourt, D.** Transducers using forced transitions between ferroelectric and antiferroelectric States. IEEE Trans. Sonics Ultrason., 13, 116-124, (1966).
- [19] : **K. Uchino, S. Nomura, L. Cross, E.; Newnham, R. E.; Jang, S. J.** Electrostrictive effect in perovskites and its transducer applications. J. Mater. Sci, 16, 569-578, (1981).
- [20]: **W. Kohn, L.J. Sham**, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [21]: **O. K. Andersen**, Phys. Rev. B : Condens. Matter, 12, 3060, (1975).
- [22]: **P. Blaha. K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J,** 147, 71, (2006).
- [23]: **P. Hohenberg and W. Kohn**, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [24]: **J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof**, Phys. Lett. 77, 3865 (1980).
- [25]: **J.P. Perdew, Y. Wang**, Phys. Rev. B33, B34, 8822, (1986).
- [26] : **F. D. Murnaghan**, Proc. Natl. Acad. Sci. U S A. 30, 244 (1944).
- [27]: **J. Baedi et al:** Structural, electronic and optical properties of lead zirconate, phys. stat. sol. (b) 245, No. 11 (2008).
- [28] :**W. Setyawan, S. Curtarolo/Computational Materials Science** 49 299-312(2010).

Conclusion générale

Conclusion général

Dans le présent travail, les calculs des propriétés structurales et électroniques de composé PbZrO_3 dans la phase orthorhombique ont été effectués en utilisant une méthode ab-initio dite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) et en utilisant deux approximation à savoir l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de modification Beck-Johnson (TB-mBJ) pour le but de déterminer le potentiel d'échange et de corrélation qui sont implémentée dans le code de calcul Wien2k.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales à l'équilibre en déterminant les paramètres du réseau a_0 , b_0 , c_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' et le volume V_0 de la maille en utilisant l'approximation GGA, les résultats théorique obtenu pour les paramètres (a_0 , b_0 , c_0) et le volume V_0 sont supérieurs comparativement à l'expérimental cela est due à la surestimation de l'approximation GGA. Nos paramètres et les positions atomiques relaxées sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales et autre étude théorique réalisé avec GGA.

Dans le seconde partie, nos calculs de structure de bande électronique (à $T=0\text{ K}$, $P=0\text{ GPa}$) pour le composés PbZrO_3 révèlent un caractère semi-conducteur avec la présence de deux gap énergétiques : direct aux points X et Γ et indirect au point ($X \rightarrow \Gamma$), en remarquant que les valeurs des gaps énergétiques déterminé par l'approximation GGA sont faible cependant l'utilisation de l'approximation TB-mBJ pour amélioré les valeurs des gaps de façon considérable.

Le calcul de la largeur de la bande interdite (gaps énergétiques) de structure de bande sous l'effet de pression (volume) est quasi-linéaire où le gap augment avec l'augmentation de volume et diminué avec la pression (volume), ceci indique que sous pression le cristal devient ionique.

Les densités d'états des différentes phases de PbZrO_3 nous confirment que notre matériau a un comportement semi-conducteur. Pour la densité de charge électronique montre que la liaison Zr-O est fortement de nature covalente qui due à l'hybridation des états $4d\text{-Zr}$ vers $2p\text{-O}$ cette nature est attribuée principalement pour la ferroélectricité dans les pérovskites, puis la liaison Pb-O est typiquement covalente de fort caractère ionique et cela confirme nos résultat de DOS.

Résumé

Dans ce travail, des calculs *ab-initio* basés sur de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et la méthode des ondes plane augmentée linéarisées a potentiel total (FP-LAPW) implémenté dans le code de calcul Wien2k, en utilisant les deux approximations GGA et GGA+mBJ pour traiter le potentiel d'échange-corrélation, pour étudier les propriétés structurales et électroniques de la pérovskite $PbZrO_3$ (PZO) dans la phase orthorhombique (Pbam). Les résultats de nos calculs DFT (FP-LAPW), y compris le paramètre de maille et les positions atomiques, avec les données expérimentales sont en très bon accord. Les propriétés électroniques telles que la structure de bande (SB) révèlent un comportement semi-conducteur, la densité d'état (DOS) et densité de charge électronique indiquant un caractère covalent de liaison Zr-O et covalent-ionique pour Pb-O.

Mots clés : DFT, FP-LAPW, GGA, TB-mBJ, Wien2k, propriété structurale, électronique.

Abstract

In this work, *ab-initio* calculations based on density functional theory (DFT), and Full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method implemented in the Wien2k code for, using the two approximations GGA and GGA + mBJ to describe the exchange-correlation potential, to study the structural and electronic properties of the perovskite $PbZrO_3$ (PZO) in the orthorhombic phase (Pbam). The results of our DFT (FP-LAPW) calculations, including the lattice parameter and atomic positions, with the experimental data are in very good agreement. Electronic properties such as band structure (SB) reveal semiconductor behavior, density of state (DOS) and electronic charge density indicating covalent Zr-O bonding and covalent-ionic character for Pb-O.

Key words: DFT, FP-LAPW, GGA, TB-mBJ, Wien2k, structural property, electronic.

ملخص

في هذا العمل، تم إجراء حسابات *ab-initio* بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، وطريقة الموجة المستوية المعززة ذات الإمكانيات الكاملة (FP-LAPW) المطبقة في برنامج Wien2k، باستخدام التقريبين GGA و GGA + mBJ لوصف إمكانية الارتباط التبادلي، لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية للبيروفسكايت ($PbZrO_3$) (PZO) في النظام (Pbam). نتائج حسابات DFT (FP-LAPW) الخاصة بنا، بما في ذلك المعلمة الشبكية والمواقع الذرية، مع البيانات التجريبية في توافق جيد جدًا. تكشف الخصائص الإلكترونية مثل بنية النطاق (SB) عن سلوك أشباه الموصلات وكثافة الحالة (DOS) وكثافة الشحنة الإلكترونية التي تشير إلى الطابع التساهمي لـ Zr-O والطابع الأيوني التساهمي لـ Pb-O للروابط الكيميائية.

الكلمات المفتاحية: DFT، FP-LAPW، GGA، TB-mBJ، Wien2k، الخصائص الإلكترونية، الخصائص البنيوية،