

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



Faculté des Sciences
Département : Sciences de la Matière
Mémoire de Master
Filière : Physique
Option : Physique Appliquée

Par
BENCHAA Oumaima

THEME

**Etude des propriétés structurales et propriétés
électroniques des composés Pérovskites $AZrO_3$
(A=Be, Mg et Ca)**

Soutenue publiquement le : 08/07/2021 devant le jury composé de :

Mr : KHENCHOUL Salah	MCA	Université de Laghouat	Président
Mr : CHERIET Abderrahmane	MCB	Université de Laghouat	Rapporteur
Mr : SOULAH Kouider	MAA	Université de Laghouat	Examineur

2020-2021

REMERCIEMENTS

Avant tous, je remercie **Allah**, le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de terminer ce travail et d'arriver à ce moment de succès et de bonheur.

Je tiens avant tout à remercier vivement mon encadreur de ce Mémoire **Abderrahmane CHERIET** Maitre de conférences à l'université de Laghouat, qui est bien voulu m'encadrer lors de cette année, pour leurs conseils avisés, leur soutien moral, leur qualité humaine et pédagogique et leur grande disponibilité.

Je tiens également à remercier monsieur **Salah KHENCHOUL**, Maitre de conférences à l'université de Laghouat, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de Mémoire.

Mes sincères remerciements sont adressés aux, monsieur **Kouider SOULAH** Maitre de Assistant à l'université de Laghouat pour avoir bien voulu faire partie du jury, et examiner ce travail, Je le remercie vivement pour l'honneur qu'ils me font.

Je remercie Mademoiselle **Imane KORIBA**, Doctorante à l'université de Laghouat, pour m'avoir accueilli et intégrée au sein de son équipe, Merci Imane pour ton aide. Je vous souhaite également bon courage et beaucoup de réussite pour votre thèse.

Mes profonds remerciements vont également à tous les enseignants et les étudiants de département sciences de la matière (**SM**) au l'université de Laghouat.

Enfin, Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à ceux qui m'ont apporté leur soutien à certaines étapes de mon travail de près ou de loin, et qui me supportent durant mon cursus.

A mon père

A mes frères et mes sœurs

A mes oncles et mes tantes

A tous mes amis

A tous mes collègues

A tous mes enseignants

A la mémoire de ma mère ...

Qui a toujours m'encourager et me donner l'espoir et qui n'a jamais cessé de prier pour moi, que Dieu la protège.

Benchaa Ooumaima

I.1	Positions atomiques dans la pérovskite cubique	06
I.2	L'évolution des structures cristallines en fonction de t	07
I.3	Positions atomiques de la pérovskite tétragonale $BaTiO_3$ ($P4mm$)	06
I.4	Positions atomiques d'une pérovskite rhomboédrique ($R\bar{3}C$)	13
I.5	Positions atomiques dans la pérovskite hexagonale ($P63/mmc$)	09
I.6	Positions atomiques d'une pérovskite orthorhombique.	15
I.7	Principales céramiques utilisées dans divers applications	17
III.1	Les positions atomiques et la configuration électronique de chaque élément	31
III.2	paramètres des rayons RMT utilisés dans les calculs	32
III.3.	Variation de l'énergie totale en fonction de RKmax ($N_{kpt} = 165$).	33
III.4	Variation de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} ($RK_{max} = 7$).	34
III.5	Variation de l'énergie totale en fonction de RKmax ($N_{kpt} = 165$)	35
III.6	Variation de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} ($RK_{max} = 7$).	36
III.7	Paramètre du réseau a , module de compressibilité B , en utilisant l'approximation GGA-WC pour les matériaux étudiés	40
III.8	Localisation des gammes énergétiques et contributions de l'état électronique pour $ZrBeO_3$	45
III.9	Localisation des gammes énergétiques et contributions des états électronique pour $ZrMgO_3$	46
III.10	Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour $ZrCaO_3$	47

I.1	Modèle de structure d'une pérovskite idéale	06
I.2	Représentation de la notation de Glazer pour trois groupes d'espace différents : a) Pm-3m, b) Pnma et c) I ₄ /mcm).	10
I.3	Diagramme des relations groupe à sous-groupe décrivant les rotations d'octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions de phase de groupe à sous-groupe qui sont nécessairement de 1 ^{er} ordre	11
I.4	Maille élémentaire d'une pérovskite tétragonale (I4/mcm-140)	12
I.5	Maille unitaire d'une pérovskite rhomboédrique de LaAlO ₃ ((R $\bar{3}$ C)-167).	13
I.6	Cellule unitaire d'une pérovskite hexagonale (P6 ₃ /mmc).	14
I.7	Maille élémentaire d'une pérovskite orthorhombique (Imma-74).	15
I.8	Les changement cristallographiques de l'oxyde perovskite BaTiO ₃ .	16
II.1	Division d'une cellule unitaire en une région « muffin-Tin » et une région interstitielle I.	33
III.1	la structure cristalline des composés AZrO ₃ (A=Be, Mg et Ca).	30
III 3.2.1	Variation de l'énergie totale en fonction de RK _{max} pour (ZrBeO ₃).	33
III.3.2.2	Variation de l'énergie totale en fonction de N _{kpt} pour(ZrBeO ₃).	34
III.3.3.1	Variation de l'énergie totale fonction de RK _{max} pour (ZrMgO ₃).	36
III.3.3.2	Variation de l'énergie totale en fonction de N _{kpt} pour(ZrMgO ₃).	37
III.4.1	Variation de l'énergie en fonction de volume du matériau BeZrO ₃ par l'approximation WC-GGA.	38
III.4.2	Variation de l'énergie en fonction de volume du matériau MgZrO ₃ par l'approximation WC-GGA.	38
III.4.3	Variation de l'énergie en fonction de volume du matériau CaZrO ₃ par l'approximation WC-GGA	39
III.5.1.1	La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.	41
III.5.1.2	La structure des bandes du composé utilisant : (a) GGA-WC, (b) TB-mBJ ZrBeO ₃	42
III.5.1.3	La structure des bandes du composé ZrMgO ₃ en utilisant : (a) GGA-WC, (b) mBJ	43
III.5.1.4	La structure des bandes du composé ZrCaO ₃ en utilisant : (a) GGA-WC, (b) mBJ	44
III.5.2.1	la densité d'état total et partiel (TDOS et PDOS) pour BeZrO ₃	45
III.5.2.2	la densité d'état total et partiel (TDOS et PDOS) pour MgZrO ₃ .	46
III.5.2.3	la densité d'état total et partiel (TDOS et PDOS) pour BeZrO ₃	47

TABLE DES MATIERES

Remerciement	I
Dédicace	II
Liste des tableaux	III
Liste des figures	IV
Introduction générale	01
Chapitre I : Généralité sur les pérovskites	
I.2 Etat de l'art sur les pérovskites	05
I.3 Structure pérovskite	05
I.4 Conditions de stabilité de la structure pérovskite	06
I.4.1 Facteur de tolérance	07
I.3.2. Le facteur octaédrique	08
I.3.3. Le rapport du volume	08
I.3.4. L'ionicté des liaisons anions-cations	08
I.3.5. L'électro neutralité	09
I.4. Types pérovskites	09
I.5. Mécanisme de distorsion	09
I.6. Distorsions structurales	11
I.6.1. Distorsion tétragonale	12
I.6.2. Distorsion rhomboédrique	13
I.6.3. Distorsion hexagonal	13
I.6.4. Distorsion orthorhombique	15
I.6.5. Distorsion monoclinique et triclinique	15
I.6.6. Polymorphisme	16
I.7. Propriétés physico-chimiques et applications technologiques	17
I.8. Conclusion	18
Référence	20
Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	
II.1 Equation de Schrödinger	23
II.2. Fonction d'onde électronique	23
II.3. L'opérateur Hamiltonien	23
II.4. L'approximation de Born-Oppenheimer	24
II.5. L'approximation à un électron	25
II.6. Approximation de Hartree-Fock	25
III. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	27
III. 1. Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité	27
III.2. Théorème de Hohenberg et Kohn	27
III.3. Approche Kohn et Sham	28
III.4. Fonctionnelle d'échange-corrélation	30

TABLE DES MATIERES

a. Approximation de la densité locale (LDA)	30
b. L'approximation du gradient généralisé GGA	31
III.5. Résolution des équations de Kohn-Sham	31
a. La Méthode des ondes planes augmentées (APW)	32
b. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)	34
III.6. L'Approche Correctif mBJ	35
III.7. Le code Wien2k	36
III.8. Conclusion	37
Référence	39
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1.Introduction	41
III.2.Structure cristallographique	41
III.3. Détails de calcul	42
III. 3.1 Méthode de calculs	42
III.3 2. Etude de Convergence pour (ZrBeO ₃)	43
III.3.3.Etude de Convergence pour (ZrMgO ₃)	45
III.4 Propriétés structurales	47
III.5. Propriétés électroniques	50
III.5.1. Structure des bandes	50
III.5.2.La densité d'états (DOS)	52
Références	56

INTRODUCTION GENERALE

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont des branches qui s'intéressent à la compréhension et à l'exploitation des systèmes à population d'électrons en interaction entre eux et avec les noyaux. Le calcul de l'énergie totale d'un système à n électrons dans un cristal est très difficile, chaque particule interagit avec toutes les autres particules à cause de l'interaction coulombiennes et les corrélations entre les électrons [1].

Dans les dernières années, plusieurs techniques ont été utilisées pour fabriquer des cellules à pérovskite. Nous pouvons constater que seulement pendant les 5 dernières années, le rendement des cellules solaires à base de la pérovskite a largement dépassé les 20 % [2].

Le matériau pérovskite est un minéral à structure cristalline quasi cubique, qui a été largement étudié depuis 2012 comme un futur matériau pour un certain nombre de secteurs, en particulier pour l'énergie solaire. Le coefficient d'efficacité des éléments en pérovskite est de 25%, ce qui permet une comparaison avec les semi-conducteurs. En outre, leur méthode de préparation est beaucoup plus simple et peut être appliquée sur n'importe quelle surface flexible, comme le papier et les vêtements [3].

Le terme pérovskite est utilisé pour désigner une catégorie de solides cristallins inorganiques ayant une formule ABX_3 , où les deux éléments A et B sont des cations et X (un oxyde ou un halogène) est un anion. La structure pérovskite occupe une place de premier choix pour tous les systèmes ternaires de composition chimique de type ABX_3 , et ceci n'est pas dû à leurs large abondance mais aussi pour leurs utiles et intéressantes propriétés associées à cette structure. Le comportement cristallographique des pérovskites est d'un grand intérêt parce que la plupart des structures sont des cubes, cependant, ils sont fréquemment légèrement distordus ce qui donne des structures de symétrie inférieure tels le système orthorhombique, tétragonal, rhomboédrique et trigonal. Ces distorsions et ces changement dans la structure sont gouvernés par la température, la pression, la composition chimique, et dans quelques cas, le champ électrique. En général, lorsque la température augmente, les structure pérovskites subissent des séries de transitions allant progressivement vers des structures à symétrie supérieure jusqu'à atteindre la structure cubique qui est expérimentalement accessible. Ils sont largement étudiés, non pas seulement à cause de leurs structures, mais aussi parce qu'ils exhibent une variété de propriétés intéressantes : électroniques, électromécaniques et de conduction qui sont la base de plusieurs applications existantes et potentielles [4]. Ces derniers sont très utilisées dans la technologie pour leurs ferroélectricités [5-6].

leurs semi-conductivités [7], leurs activités catalytiques [8] et leurs thermoélectricités [9-10], elles sont aussi utiles pour : lutter contre le cancer, les diodes, les mémoires à accès sélectives et dynamiques, les céramiques transparentes ainsi que les cellules solaires [11].

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP LAPW), est l'une des plus connues et précises actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes [12-13]

Ce Manuscrit est subdivisé en trois chapitres essentiels, de sorte que nous présenterons dans le chapitre premier des généralités et étude bibliographiques sur la famille des pérovskites, leurs propriétés et leurs applications, ainsi la famille des matériaux ABO_3 qui fait l'objet de cette mémoire.

Le deuxième chapitre contient le cadre théorique, et présente les fondements théoriques de l'outil de la simulation quantique utilisé, à savoir la méthode FP-LAPW basée sur la fonctionnelle de la densité DFT.

Le chapitre troisième consacré aux résultats obtenus pour le composé étudié. Cette partie est destinée à l'étude des propriétés structurales de composé $AZrO_3$ ($A=Be, Mg$ et Ca) et calculs électroniques de ce composé.

Nous terminerons ce manuscrit par une synthèse globale des résultats obtenus, donnée sous forme de conclusion générale.

Références

- [1] Mr. HADJ LARBI Abderrahim -Prédiction théorique de l'effet de pression sur les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des pérovskites $XZnF_3$ ($X=Li, K, Rb$) mémoire université d'Oran 2013-2014
- [2] Mr. Moulay Ahmed SLIMANI Cellules solaires pérovskites imprimées et optimisation des couches pérovskites pour les cellules tandems. mémoire université de Québec
- [3] Pascal MARCHET Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(A, A')(B)O_3$ et $(A, A')(BB')O_3$ Université de Limoges 2017
- [4] Rabie, A. R. A. R. Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium $NaXF_3$ ($X= Mg, Zn$) par la méthode FP-LAPW. Diss. 2018.
- [5] V.M. Goldschmidt, *matematika Naturvid, Klass* , N°2 (1926)
- [6] J.G.Bednorz, K.A.Muller, *Phys.Rev.Lett* 52(1984)2289
- [7] C.B.Samantaray, H.Sim, H.Hwang, *physica B* 351 (2004)158
- [8] H.P.R.Fredrikse, W.R.Thurber, W.R.Hosler; *phys.Rev.* 134(1964)A442
- [9] C.S.Koonce, M.L.Cohen, J.F.Schooley, W.R.Hosler, E.R, Pfeiffer, *phys, Rev.* 163(1967)380
- [10] V.E.Henrich, *Rep ; Prog.phys.* 48(1985)1481
- [11] EMPA Dubendorf/St.Gall/Thoune, 7septembre2005.
- [12] S. Reguie, Etude et modélisation du composé $CuInS_2$ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire, Mémoire de magister, Université Abo u-Bekr Belkaid, Tlemcen. (2012).
- [13] S. Benotmane, Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de $SrTiO_3$, Mémoire de master, Université Tahar Moulay, Saida, (2013).

CHAPITRE I

Généralités sur les matériaux pérovskites

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral CaTiO_3 qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich Von Perovski.

La maille typique d'une pérovskite a une symétrie cubique, mais un nombre important d'exceptions sont connues, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. Par exemple la composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux (A), un cation de (B) et des anions oxyde. Cette description ($\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$) correspond à la composition de référence CaTiO_3 dont la structure est orthorhombique. Cependant, des compositions $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$ et $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_3$ sont également connues depuis longtemps [1].

I.1 Etat de l'art sur les pérovskites

La structure pérovskite ayant une formule ABX_3 , où les deux éléments A et B sont des cations et X est un anion (oxyde ou halogène) Cette structure occupe une place de premier choix pour tous les systèmes ternaires de composition chimique de type ABX_3 , et ceci n'est pas dû à leurs large abondance mais aussi pour leurs utiles et intéressantes propriétés associées à cette structure. Ils sont largement étudiés, non pas seulement à cause de leurs structures, mais aussi parce qu'ils exhibent une variété de propriétés intéressantes [2].

Leur comportement cristallographique est d'un grand intérêt, ils sont fréquemment légèrement distordus ce qui donne des structures de symétrie inférieure tels que le système orthorhombique, tétragonale et rhomboédrique. Ces distorsions et ce changement dans la structure sont gouvernés par la température, la pression, la composition chimique.

I.2 Structure pérovskite

La plupart des composés de formule ABO_3 cristallisent dans la structure pérovskite, qui correspond à la structure type CaTiO_3 . Dans le cas idéal, cette structure est cubique de groupe d'espace Pm-3m et peut être représentée sous la forme d'un empilement d'octaèdres et réguliers ayant les ions' (oxygène=X) pour sommet (Figure I.1). Ces octaèdres sont occupés en leur centre par les cations B, les cations A occupant les centres des cavités [3]

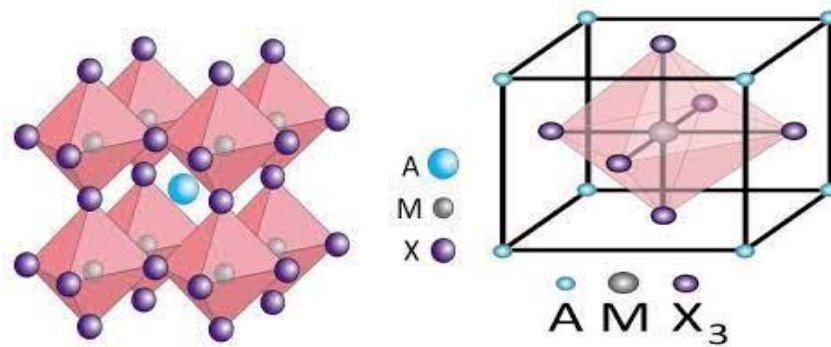


Figure I.1 : Modèle de structure d'une pérovskite idéale. [4]

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue :

- 1- Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les pérovskites simples : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$,...
- 2- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$ [5].

Tableau I.1 : Positions atomiques dans la pérovskite cubique.

Site	Location	Positions
Cation A	(1b)	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
Cation B	(1a)	(0, 0, 0)
Anion X	(3d)	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$

I.3. Conditions de Stabilité de la structure pérovskite

De nombreux facteurs contrôlent la stabilité de la structure pérovskite, parmi eux le choix des atomes positionnés sur les sites des cations A et B est primordial et essentiel dans la stabilité de ces composés, particulièrement la relation liant les longueurs des rayons ioniques des cations A, B et de l'anion X par l'ionicité des liaisons ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions jouant un rôle décisif dans la détermination des propriétés de ces matériaux.

I.3.1. Facteur de tolérance

Le facteur de tolérance (t) de Goldschmidt [6], permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons ioniques. En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale, de relier la longueur d'une arête de la maille aux rayons ioniques des atomes B et X, pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure I.2 avec des lignes épaisses) la longueur du côté ($r_B + r_X$) et celle de l'hypoténuse ($r_A + r_X$).

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} (r_B + r_X)} \tag{I-1}$$

Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'idéalité de la pérovskite obtenue et implique alors une déformation de la structure. La structure pérovskite est stable lorsque $0,75 < t < 1,06$ et se présente sous la forme d'une maille cubique idéale, non-distordue, pour une valeur du facteur de tolérance $t = 1$ [7]. En revanche, lorsqu'on s'éloigne de cette valeur, la symétrie de la maille est abaissée et cette dernière peut être soumise à différentes distorsions : Pour un facteur de tolérance situé dans l'intervalle $0,75 \leq t \leq 0,95$, la structure aura une distorsion orthorhombique et lorsqu'il se trouve entre $0,95 \leq t \leq 0,99$, la structure sera rhomboédrique. Finalement, pour $0,99 \leq t \leq 1,06$, la structure sera cubique. On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme le montre le tableau I.1.

Tableau I.2 : *L'évolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance*

$t < 0,75$ Ilménite	$0,75 < t < 1,06$ Pérovskite			$t > 1,06$ Hexagonal
	$0,75 < t < 0,96$ Distorsion Orthorhombique	$0,96 < t < 0,99$ Distorsion Rhomboédrique	$0,99 < t < 1,06$ Distorsion Cubique	

L'utilisation du facteur de tolérance t ne se cantonne pas uniquement à fournir des indications sur la stabilité des structures, mais permet également d'obtenir de précieuses informations concernant les propriétés physiques des matériaux.

- Si $t > 1$, lorsque le cation positionné sur le site A comble intégralement la cavité, le cation présent sur le site B se déplace hors du centre de la cavité afin de réduire les distances B-O et

diminuer la coordinance du cation B. Observé par exemple pour les composés BaTiO₃ (t = 1.063) et PbTiO₃ (t = 1.001) à température ambiante [8,9], ce cas de figure est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique.

- Si $t < 1$, le cation présent sur le site B comble la cavité octaédrique et le cation placé en A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. On observe alors une déformation de celle-ci afin de minimiser les distances A-O et réduire la coordinance du cation présent sur le site A. C'est notamment le cas du composé BiFeO₃ (t = 0.913). [10]

À cet égard, de nombreuses études basées sur le calcul du facteur de tolérance, se sont attachées à prédire et inventorier les évolutions structurales de nombreux composés.

I.3.2. Le facteur octaédrique

Il est également possible de définir le facteur octaédrique (μ), correspondant au rapport des rayons ioniques de B et de X (et permettant de rendre compte de la stabilité de l'octaèdre BX₆). Afin que l'octaèdre reste stable, ce facteur doit être compris entre 0,414 et 0,738. [11]

$$\mu = R_B/R_X \quad (I.2)$$

I.3.3. Le rapport du volume

On peut également citer le rapport (V_A/V_B) qui est défini par le rapport du volume du polyèdre du cation A (V_A) à celui du cation B (V_B) est exactement de 5 [5]. Ce rapport est un grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite. Plus il est petit, plus la distorsion de structure est grande. À titre d'exemple, citons le cas de SrTiO₃ dont la structure est proche de la structure idéale décrite ci-dessus :

$$a = 3.905 \text{ \AA}, V_A = 49.623^* (\text{\AA}^3), V_B = 9.925 (\text{\AA}^3), t = 1.002 \text{ et } V_A/V_B = 4.9998 [12].$$

I.3.4. L'ionicité des liaisons anions-cations

Parmi les critères de stabilité de la structure pérovskite de type ABX₃ qu'on a cités précédemment y'avait un caractère ionique est produit entre deux éléments dans un composé à partir de la différence d'électronégativité c'est l'ionicité de la liaison anion-cation. L'énergie de cohésion entre les atomes A, B et X est égale à la moyenne arithmétique des énergies de liaison A-X et B-X qui est quantifié d'après l'échelle de Pauling [13,14] et donnée par :

$$X = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad (I.3)$$

Où χ_{A-X} et χ_{B-X} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A, B et l'anion X.

I.3.5. L'électro neutralité

Naturellement, la structure ionique globale doit être électriquement neutre. La somme des nombres d'oxydation des (cations et anion) doit être nulle. Si les charges sur les ions sont écrites comme Q_A , Q_B et Q_X , alors :

$$Q_A + Q_B = 3Q_X \quad (I.4)$$

I.4. Types pérovskites

Il existe plusieurs façons de classifier les pérovskites. On peut décrire le type de cette famille selon le type d'atome A où les atomes B et X, par exemple selon l'anion X : [15-18]

- les pérovskites à base des halogènes (F, Cl, Br et I), en peut classifier comme suivant :
fluoro-pérovskite, chlorure-pérovskites, Bromure-pérovskites et iodure-pérovskites
- les pérovskites à base des chalcogènes (O, S, Se et Te), exemple ; l'oxyde-pérovskite
- les pérovskites à base des pnictogènes (N, P, As Sb et Bi) pour les anti-pérovskites.

. Suivant l'occupation des sites A et B, on peut définir deux types des pérovskites :

▪ Les pérovskites simples

Ce sont les pérovskites pour lesquels le site A et le site B sont occupés par un seul type d'atome, on peut citer par exemple les composés [8] : CaTiO_3 , BaTiO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 ...

▪ Les pérovskites complexes

Ce sont des pérovskites pour lesquels les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents (l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes), la distribution des cations pouvant être aléatoire ou ordonnée de formules générales :

- $(A_x, A'_{1-x}) B X_3$ (avec un ordre éventuel en site A),
- $A (B_x, B'_{1-x}) X_3$ (avec un ordre éventuel en site B)
- $(A_x, A'_{1-x}) (B_y, B'_{1-y}) X_3$ (avec un ordre éventuel sur un des sites ou les deux).

I.5. Mécanisme de distorsion

Si un paramètre externe comme la température et la pression est variée, pour certaines valeurs de ces paramètres, Les composés pérovskites exhibent des transitions de phase de premier ordre (structurales). A température ambiante, la majorité des oxydes pérovskites ne sont

pas cubiques, on définit les structures distordues obtenues par suppression d'un ou de plusieurs éléments de symétrie du groupe d'espace $Pm-3m$, Cette suppression est due :

- à la rotation ou à l'inclinaison des octaèdres en raison de la taille du cation A, soit trop grande, soit trop petite pour l'emplacement
- à l'augmentation de la covalence des liaisons A-O et/ou B-O.
- Au déplacement des cations B du centre des octaèdres.
- à la distorsion des octaèdres (BO_6), due aux effets Jahn-Teller. [19]

En 1972 Glazer [20,21] a proposé 23 systèmes possibles de rotation des octaèdres autour des trois axes de la pérovskite prototype cubique. Ces systèmes sont identifiés par une notation symbolique descriptive dans laquelle les trois directions principales de la maille prototype cubique sont les axes de rotation, où la rotation autour de chaque axe est décrite par deux symboles. Le premier symbole est une lettre a, b et c caractérisant l'amplitude (ou angle) de rotation autour de cet axe par rapport à l'amplitude de rotation autour des autres axes. Le deuxième symbole est un signe (+) ou (-) indiquant si la rotation des octaèdres dans les couches voisines est dans le même sens ou dans le sens opposé. En plus, l'exposant « 0 » signifie qu'il n'y a pas de rotation autour de l'axe considéré. La figure I.4 représente les trois systèmes les plus utilisés.

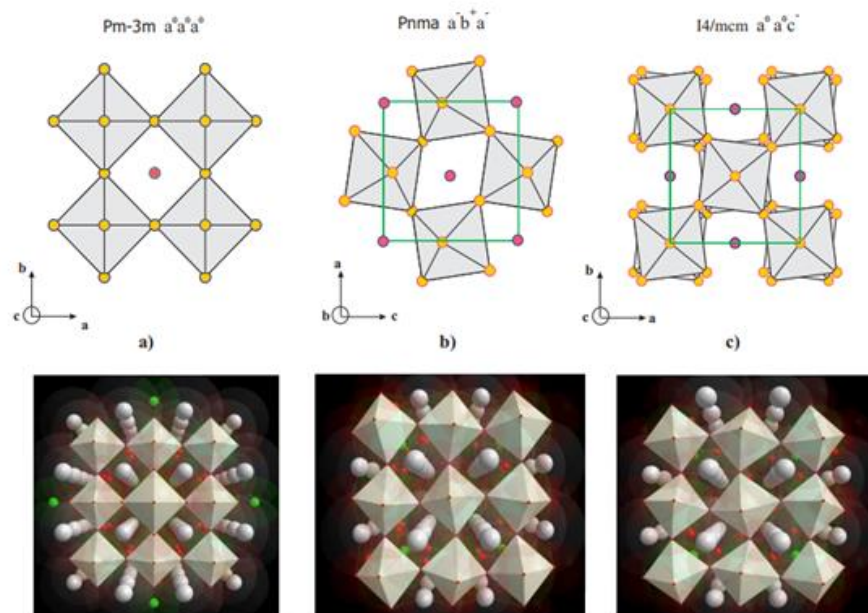


Figure I.2 : Représentation de la notation de Glazer pour trois groupes d'espace différents : a) $Pm-3m$, b) $Pnma$ et c) I_4/mcm). [30]

$a^0a^0a^0$: décrit la pérovskite idéale cubique avec un groupe d'espace $Pm\bar{3}m$.

$a^-b^+a^-$: représente l'amplitude de rotation autour de a et c est la même, mais différente selon b. la rotation des octaèdres voisins selon a et c est dans une direction opposée, et identique selon b. Ce système de « tilt » est typique du groupe d'espace $Pnma$.

$a^0a^0c^-$: représente l'amplitude de rotation est nulle le long de l'axe a et b, mais il existe une rotation le long du grand axe avec une direction opposée entre chaque couche. Cette représentation correspond au groupe d'espace I_4/mcm .

Dans les dernières années et en se servant des analyses par la théorie de groupe, Howard et Stokes [22] ont montré qu'il n'y a que 15 modèles de rotations qui peuvent apparaître dans les cristaux pérovskites et ont établi les relations du groupe au sous-groupe existant entre eux qui sont reportées dans la figure I.5.

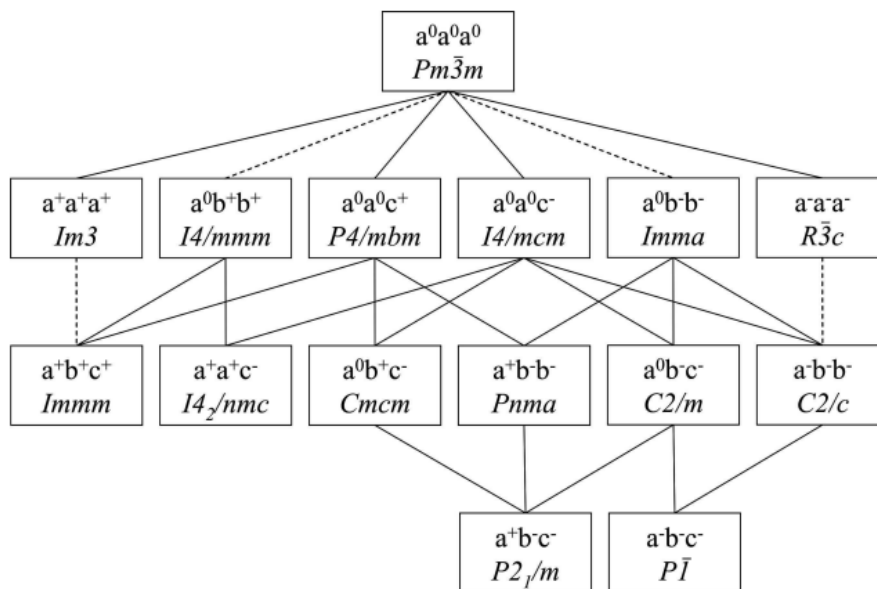


Figure I-3 : Diagramme des relations groupe à sous-groupe décrivant les rotations d'octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions de phase de groupe à sous-groupe qui sont nécessairement de 1^{er} ordre [22].

I.6. Distorsions structurales

les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques, ce qui est à l'origine d'un grand nombre de propriétés conduction (isolant, conduction ionique, semi conduction électronique ou supraconduction), piézo et ferroélectricité, ferromagnétisme et magnéto résistivité et catalyse de réactions à moyennes et hautes températures. [23,24]

I.6.1. Distorsion tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO₃ ferroélectrique à la température ambiante, les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à 1.86 Å, quatre à 2.00 Å et une plus longue à 2.17 Å). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 Å, quatre à 2.83 Å et quatre autres à 2.88 Å. Dans l'isotype PbTiO₃, les polyèdres TiO₆ sont plus tordus que dans BaTiO₃, cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation. [25]

Tableau I.3. Positions atomiques de la pérovskite tétragonale BaTiO₃ (P4mm)

Site/atome	Coordonnées
Ba	(0.0.0 ,01)
Ti	(1/2.1/2.0 ,527)
O	(1/2 .1/2.-0,023)
O	(1/2.0.1/2)

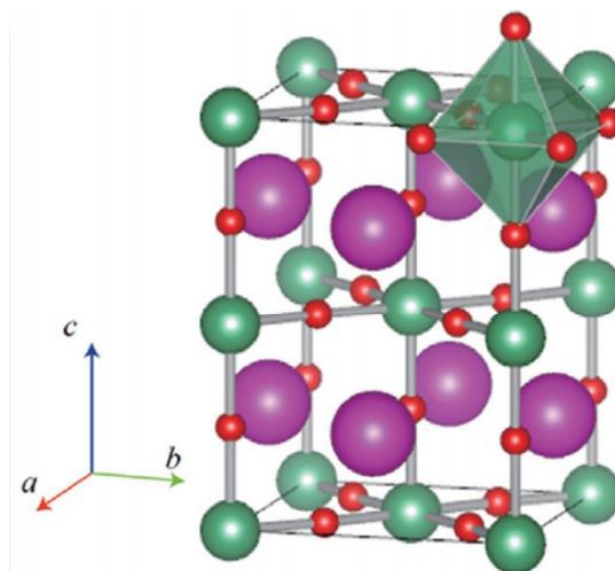


Figure I.4 : Maille élémentaire d'une pérovskite tétragonale (I4/mcm-140).

I.6.2. Distorsion rhomboédrique

La maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , PrAlO_3 et LaCoO_3 . [26].

Tableau I.4 Positions atomiques d'une pérovskite rhomboédrique($R\bar{3}C$)

Site	Local	Coordonnées
Cation A	2a	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
Cation B	2b	$(0, 0, 0)$
Anion O	6c	$(x, y, \frac{3}{4})$

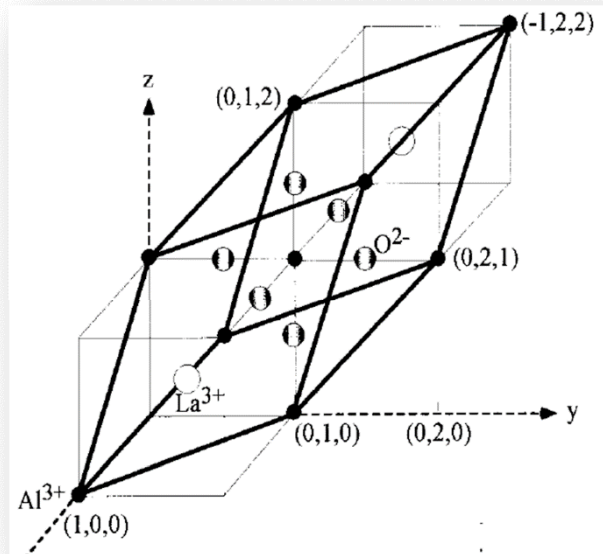


Figure I.5.Maille unitaire d'une pérovskite rhomboédrique de LaAlO_3 ($(R\bar{3}C)$ -167).

I.6.3. Distorsion hexagonal

Une distorsion supplémentaire peut être observée avec la formation d'une structure $P63cm$ hexagonale, avec les paramètres de maille ($a = b \neq c$), ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Dans cette variante, les distorsions de réseau sont assez grandes, et la structure a perdu sa similarité directe avec la symétrie pérovskite. En tant que tels, bien qu'ils soient parfois appelés pérovskites, ils ne

sont pas strictement des structures pérovskites et sont mieux considérés comme des structures intermédiaires. Parmi les exemples les plus connus qui cristallisent dans cette structure ; YMnO_3 ($P6_3/mmc$) avec $a = 3.518 \text{ \AA}$ et $c = 11.29 \text{ \AA}$; LuMnO_3 ($P6_3cm$) avec $a = 6.046 \text{ \AA}$ et $c = 11.371 \text{ \AA}$ [27].

Tableau I.5 : Positions atomiques dans la pérovskite hexagonale ($P6_3/mmc$).

Site	Local	Coordonnées
Cation A(1)	2a	(0.0.0)
Cation A(2)	2a	(0.0.1/2)
Cation B(1)	2c	(1/3.2/3.1/4)
Cation B(2)	2c	(2/3.1/3.3/4)
AnionX(1)	2b	(0.0.1/4)
AnionX(2)	2b	(0.0.3/4)
AnionX(3)	4f	(1/3.2/3.z)
AnionX(4)	4f	(2/3.1/3.z)

Parmi les exemples les plus connus qui cristallisent dans cette structure ; YMnO_3 ($P6_3/mmc$) avec $a = 3.518 \text{ \AA}$ et $c = 11.29 \text{ \AA}$; LuMnO_3 ($P6_3cm$) avec $a = 6.046 \text{ \AA}$ et $c = 11.371 \text{ \AA}$.

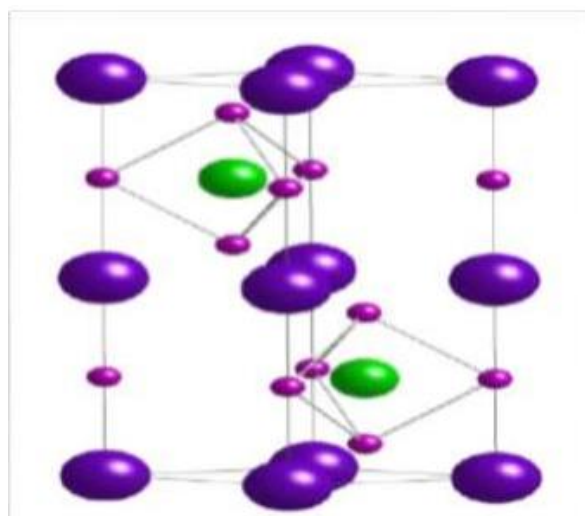


Figure I.6. Cellule unitaire d'une pérovskite hexagonale ($P6_3/mmc$).

I.6.4. Distorsion orthorhombique

La structure $GdFeO_3$ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pbnm$ et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}$ et $c \sim 2a$.

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations $(8 + 4)$. D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique distordue sont $NaUO_3$, $NaMgF_3$, $LaYbO_3$ et un grand nombre de composés de lanthanide de type $LaCrO_3$, $LaFeO_3$, $LaMnO_3$, etc. [28]

Tableau I.6 : Positions atomiques d'une pérovskite orthorhombique.

Site	Local	Coordonnées
Cation A	4c	$(0, 1/4, z)$
Cation B	4b	$(0, 0, 1/2)$
Anion O(1)	4c	$(0, 1/4 ; z)$
Anion O(2)	8d	$(1/4, y, 1/4)$

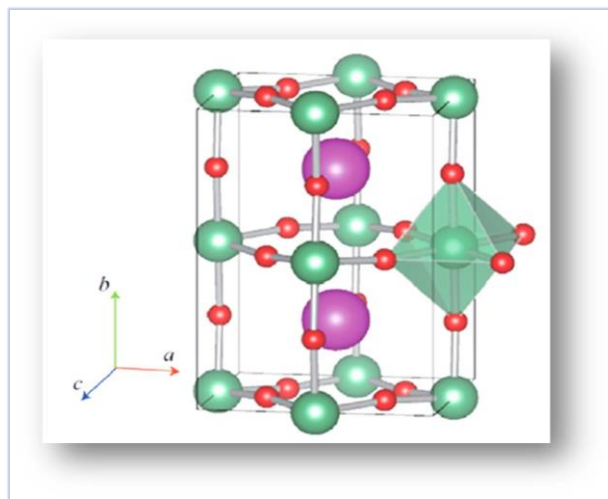


Figure I.7. Maille élémentaire d'une pérovskite orthorhombique ($Imma-74$).

I.6.5. Distorsion monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires ($BiMnO_3$, $BiScO_3$) monocliniques ou ($AgCuF_3$ et $CsPbI_3$, $PbSnO_3$, $BiCrO_3$, etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas [29]. Cependant, dans beaucoup

de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos 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 $\beta \sim 90^\circ$.

I.6.6. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physico-chimiques et à leurs applications. On observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique

Ces derniers subit plusieurs changements cristallographiques sensibles à la température suivis par des transitions de phases successives rhomboédrique, orthorhombique, tétragonale et cubique. A titre d'exemple, le composé $BaTiO_3$ Figure I-7. [30].

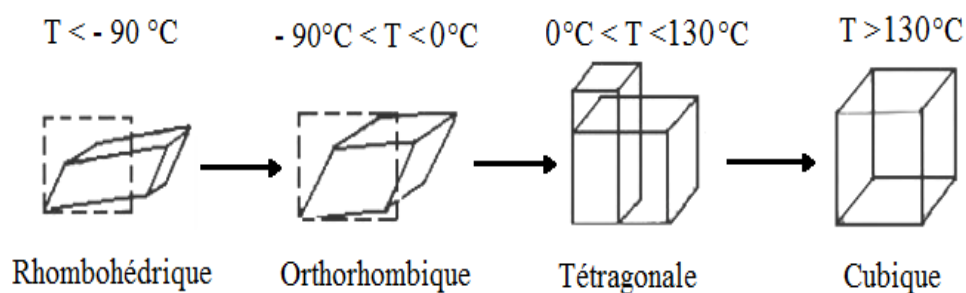


Figure I-8 : Les changement cristallographiques de l'oxyde perovskite $BaTiO_3$.

I.7. Propriétés physico-chimiques et applications technologiques

Les matériaux pérovskites jouent un rôle très important dans la technologie de l'industrie, la variété de leurs propriétés physico-chimiques et en raison de différentes possibilités de combinaisons chimiques ; allant de l'isolant à grand gap jusqu'au supraconducteur en passant par le ferroélectrique [31]. Ils présentent aussi une large gamme d'instabilité structurale et d'autres propriétés physiques intéressantes comme la conduction ionique [32], la transition isolant → métal et métal → isolant, le changement de structure sous pression et température, les propriétés vibratoires, diélectrique et optique,...etc. [33]

Ces dernières années, les pérovskites trouvent une large application dans la technologie et l'industrie. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-

ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide [34]. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs), et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un camp magnétique (magnétorésistance) [35].

Les pérovskites avec les ions de métaux de transition occupants le site B, montrent une variété énorme de propriétés électroniques ou magnétiques intrigantes. Cette variété est non seulement liée à leur flexibilité chimique, mais également au plus grand degré relié au caractère complexe que les ions de métaux de transition jouent dans certaines coordinations avec l'oxygène ou les halogénures. Tandis que le magnétisme et les corrélations électroniques sont habituellement liés aux couches d'électrons 3d non remplies, des propriétés diélectriques prononcées sont reliées aux couches d'électrons 3d remplies. Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustibles. [36].

Tableau I.7 : Principales céramiques utilisées dans divers applications. [37].

Fonctions	Qualités utilisées		Compositions
Electroniques	Supraconductivité		YBaCuO₃
	Piézo-électricité (filtre, transducteurs)		PZT (PbZrTiO₃)
	Ferroélectricité (condensateurs)		BaTiO₃, SrTiO₃
	Semi conductivité (thermistance, varistances)		BaTiO₃
	Conductivité électronique		ReO₂, ReO₃, Cr₂O₃
	Conductivité ionique (sondes à oxygène)		ZrO₂, Al₂O₃
Chimique	Catalyseurs		Cordiérite, Zéolithe
	DéTECTEURS de gaz		Fe₂O₃, SnO₂
	Microfiltration, membrane		Al₂O₃, ZrO₂
Thermique	Réfractivité	Radiateur IR	ZrO₂, TiO₂
		Echangeurs de chaleur	SiC
Biomédicales	biocompatibilité	Ciment, prothèse dentaire et articulaire	

		Comblement osseux	Hydrox apatite HA
Nucléaires	Combustibles		UO ₂ , UO ₂ /PuO ₂
	Protection		Al ₂ O ₃ , B ₄ C, SiC
	Dispositifs de contrôle		BN, EuO ₂ , Gd ₂ O ₃
Magnétiques	Ferrites doux (têtes magnétiques, capteurs)		Fe ₃ O ₄ , ZnO, Fe ₂ O ₃
	Ferrites durs (aimants, unités de mémoire)		(Pb,Sr)O ₆ , Fe ₂ O ₃
	Bande et disques magnétiques		Fe ₂ O ₃ , CrO ₂
Mécanique	Bon comportement à l'usure et au frottement (joint d'étanchéité, buses, paliers, roulement)		Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , ZrO ₂
	Tenue mécanique	Outils de coupe, filières	TiC, TiN
		Abrasifs	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
Electrique	Isolant (substrats électroniques)		Al ₂ O ₃ , BeO, AlN
Thermomécaniques	Résistance à la contrainte à haute température (turbines, moteurs, aubes, tuyères, soupapes)		Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Si ₃ N ₄ , SiC, composites
Militaires	Résistance au choc (blindage, écrans thermiques, détection)		Al ₂ O ₃ , SiC
Optiques	Réflexions optiques		TiO ₂
	Eclairage, fenêtres transmission IR		Mellite, Al ₂ O ₃
	Laser		Y ₂ O ₃ , ThO ₂
	Luminescence		Oxyde terres rares

I.8. Conclusion

Ce premier chapitre constitue un état de l'art sur les matériaux pérovskites, nous avons présenté des généralités du point de vue de leurs structures cristallines, leurs classifications et leurs propriétés d'usage. Ces propriétés physiques intéressantes, ont acquis un énorme intérêt et sont devenues l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche scientifique en raison de la simplicité de leur structure cristalline. Ils sont faciles à élaborer à travers des techniques simples et moins coûteuses. Ainsi, ces matériaux, il est possible d'associer les

propriétés des différents constituants organiques et inorganiques, la flexibilité de la partie organique et la stabilité thermique et la rigidité de partie inorganique, dans un seul matériau.

Vue de leur propriétés intéressantes discutées dans ce chapitre, nous allons étudier dans le chapitre suivant les différentes méthodes de modélisation numérique qui sont basées sur la simulation quantiques de premiers principes « *ab-initio* » et en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées.

Références

- [1] MOKRANE, Setti. Etude des propriétés physiques des matériaux Pérovskites. Diss. 2020.
- [2] O. Muller, R. Roy, The major ternary structural families, Springer, NewYork-Heidelberg-Berlin, (1974).
- [3] M.W. Lufaso, P.M. Woodward, Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SpuDS, *Acta Cryst. B* 57 (6) ,725–738, (2001).
- [4] Cocco, Antonio, and Franco Massazza. "Microscopic study of the system SrO-TiO sub-2." *Annali di Chimica (Rome) (Italy)* 53 (1963).
- [5] Li, C.; Soh, K. C. K.; Wu, P. Formability of ABO₃ perovskites. *J. Alloy Compd*, 372, 40–48, (2004).
- [6] Goldschmidt, Victor Moritz. "Die gesetze der krystallochemie." *Naturwissenschaften* 14.21 : 477-485, (1926).
- [7] LANDOLT-BORNSTEIN III, Neue Serie. "4b, Magnetic Oxides and Related Compounds, Part B." (1970).
- [8] Tsur, Yoed, Timothy D. Dunbar, and Clive A. Randall. "Crystal and defect chemistry of rare earth cations in BaTiO₃." *Journal of Electroceramics* 7.1 : 25-34, (2001).
- [9] Eitel, Richard E., et al. "New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on Bi (Me) O₃-PbTiO₃ ceramics." *Japanese Journal of Applied Physics* 40.10R : 5999, (2001).
- [10] Selbach, Sverre M., Mari-Ann Einarsrud, and Tor Grande. "On the thermodynamic stability of BiFeO₃." *Chemistry of Materials* 21.1 : 169-173, (2009).
- [11] Wang, Z. L., and Z. C. Kang. "Perovskite and Related Structure Systems." *Functional and Smart Materials*. Springer, Boston, MA, 93-149, (1998).
- [12] Ball, C. J., et al. "Structures in the system CaTiO₃/SrTiO₃." *Journal of Solid State Chemistry* 139.2 : 238-247, (1998).
- [13] Pauling, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc*, 51, 1010–1026, (1929).
- [14] Viellard, P. "Une nouvelle echelle des rayons ioniques de Pauling." *Acta Crystallographica Section B : Structural Science* 43.6 : 513-517, (1987).
- [15] Cheriet Abderrahmane. étude theorique basée sur le premier principe des nouveaux materiaux perovskites abx₃. diss. université de laghouat-amar telidji. (2021).
- [16] Gao, Di, et al. "Postsynthetic, reversible cation exchange between Pb²⁺ and Mn²⁺ in cesium lead chloride perovskite nanocrystals." *The Journal of Physical Chemistry C* 121.37 : 20387-20395, (2017).
- [17] Pazos-Outón, Luis M., et al. "Photon recycling in lead iodide perovskite solar cells." *Science* 351.6280 : 1430-1433, (2016).
- [18] Shahmohamadi, Hatef, and S. Shahab Naghavi. "Sulfide Perovskites for Thermoelectricity." *ACS Applied Materials & Interfaces* 13.12 : 14189-14197, (2021).
- [19] Jahn, Hermann Arthur, and Edward Teller. "Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states-I—Orbital degeneracy." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* 161.905 : 220-235, (1937).

- [20] Glazer, Anthony M. "The classification of tilted octahedra in perovskites." *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 28.11: 3384-3392, (1972).
- [21] Glazer, A. M. "Simple ways of determining perovskite structures." *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 31.6: 756-762, (1975).
- [22] Howard, Christopher J., and Harold T. Stokes. "Structures and phase transitions in perovskites—a group-theoretical approach." *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 61.1: 93-111, (2005).
- [23] Van Vleck, J. H. "Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group." *Physical Review* 41.2 : 208, (1932).
- [24] Smyth, D. M., Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors, *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater*, 18, 1-3, 355-375, (1989).
- [25] Chapitre, I. I. "Chapitre II Céramiques ferroélectriques dérivées du matériau BaTiO₃." Étude et élaboration de matériaux ferroélectriques sans plomb pour le stockage de l'énergie électrique: 66. K. Łukaszewicz and J.K. Kalicińska, *Ferroelectrics*, 7. 81-82, (1974).
- [26] Megaw, Helen D., and C. N. W. Darlington. "Geometrical and structural relations in the rhombohedral perovskites." *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 31.2 (1975): 161-173.
- [27] Tomuta, D. G., et al. "The magnetic susceptibility, specific heat and dielectric constant of hexagonal YMnO₃, LuMnO₃ and ScMnO₃." *Journal of Physics: Condensed Matter* 13.20 (2001): 4543.
- [28] Koriba, Imane, et al. "Structural, electronic, magnetic and mechanical properties of three LaMnO₃ phases: Theoretical investigations." *Computational Condensed Matter* (2021): e00592.
- [29] Belik, Alexei A., et al. "BiScO₃: centrosymmetric BiMnO₃-type oxide." *Journal of the American Chemical Society* 128.3 (2006): 706-707.
- [30] Comes, R., F. Denoyer, and M. Lambert. "DÉSORDRE DE STRUCTURE DANS LES CRISTAUX DU TYPE PEROVSKITE." *Le Journal de Physique Colloques* 32.C5 (1971): C5a-195.
- [31] KOURDASSI, Ali. Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques et électroniques des matériaux pérovskites BiAlO₃ ET BiGaO₃. Diss. 2015.

- [32] Broux, Thibault. Caractérisations structurales in situ avancées d'oxydes dérivées de la pérovskite pour des applications électrochimiques à haute température. Diss. Rennes 1, 2014.
- [33] CHERRAD, Djellal. Étude Ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des perovskites CaXO_3 (X= Sn et Hf) dans la phase cubique et orthorhombique. Diss. 2014.

CHAPITRE II

Aperçu sur les méthodes de calcul

La simulation numérique reçue une grande importance dans les sciences physiques. Parmi les outils les plus utilisés est le calcul ab-initio ou premier principe et particulièrement la théorie de la densité fonctionnelle (**DFT : Density Functional Theory**) qui transforme la grande complexité des interactions entre les particules rencontrées dans les systèmes qui contiennent un grand nombre d'atomes vers un système plus maniable décrit simplement par la densité électronique. Le chapitre suivant vise à donner un bref aperçu des concepts fondamentaux de la DFT, ses implémentations courantes, les approximations, les obstacles rencontrés et un bref aperçu du fonctionnement des programmes Wien2K.

II.1. Equation de Schrödinger

Pour l'intérêt d'étudier la matière, il est possible, en principe, de calculer toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes à partir des lois de la mécanique quantique. Considérons un système matériel constitué de N électrons positionnés en $\{\vec{r}_i\}$, et M noyaux atomiques positionnés en $\{\vec{R}_j\}$. En mécanique quantique, toute information d'un tel système est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger [3-5] indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

D'où :

H: Opérateur hamiltonien ;

Ψ : Fonction d'onde du système, dépend des coordonnées des noyaux et des électrons ;

E: Valeur propre de l'hamiltonien, représente l'énergie totale du système ;

II.2. Fonction d'onde électronique

La résolution de l'équation aux valeurs propre, impose impérativement une fonction d'onde qui doit satisfaire le principe de Pauli ; pour cela, elle doit inclure le spin de l'électron, sous la forme de spin-orbitale. Sa détermination exigera en outre des approximations qui lui imposent une forme a priori : l'approximation orbitale, et le développement en une combinaison linéaire d'un nombre limité d'orbitales atomiques [6].

II.3. L'opérateur Hamiltonien

L'opérateur hamiltonien H peut se décrire par la relation simplifiée suivante :

$$H = T + U = (T_e + T_n) + (U_{e-n} + U_{e-e} + U_{n-n})$$

D'où sa relation détaillée est comme suite :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{r_i}}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\Delta_{R_j}}{M_j} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|R_j - r_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{|r_i - r_k|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq l} \frac{e^2 Z_j Z_l}{|R_j - R_l|}$$

$$T_e = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{r_i}}{m_i} : \text{L'énergie cinétique des électrons de masse } m_i \text{ et coordonnées } r_i$$

$$T_n = \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\Delta_{R_j}}{M_j} : \text{L'énergie cinétique des noyaux de masse } M_j \text{ et coordonnées } R_j ;$$

$$U_{e-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|R_j - r_i|} : \text{L'interaction Coulombienne entre électrons et noyaux ;}$$

$$U_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{|r_i - r_k|} : \text{L'interaction Coulombienne entre électrons-électrons ;}$$

$$U_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq l} \frac{e^2 Z_j Z_l}{|R_j - R_l|} : \text{L'interaction Coulombienne entre noyaux-noyaux ;}$$

Il faut noter qu'il existe des solutions analytiques que pour quelques systèmes très simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Mais dans le cas général des systèmes d'intérêt chimique ou physique, qui sont le plus souvent poly-atomiques et multiélectroniques, l'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue analytiquement. C'est pourquoi il faut chercher un certain nombre d'approximations, pour traiter ce genre de systèmes.

II.4. L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born-Oppenheimer (M. Born (1882-1970) et R. 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 connu sous le nom «approximation adiabatique de BO» [7] qui basée 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, et leur énergie cinétique est nulle, et par conséquent l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux devient constante. On peut alors écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes ; une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique :

$$\psi[\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}] = \psi_e[\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}] \times \phi_N[\{\vec{R}_i\}]$$

avec : $\{\vec{R}_i\} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$: représente l'ensemble des coordonnées des noyaux ;

$\{\vec{r}_i\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}$: représente l'ensemble des coordonnées des électrons.

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique $\psi_e[\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}]$, et l'équation de Schrödinger devient sous la forme :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e$$

Cette approche conduit à un hamiltonien dite hamiltonien électronique pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux.

$$H = H_{el} = T_e + V_e + V_{en}$$

II.5. L'approximation à un électron

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) :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_{r_i} + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i)$$

Où : $V_{eff}(\vec{r}_i)$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l' $i^{\text{ème}}$ électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons et $\varphi_i(\vec{r}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique [8].

II.6. Approximation de Hartree-Fock

Une troisième approximation vient de compléter celle de Born-Oppenheimer et celle d'un seul électron, est celle proposée en 1928 par Hartree [9], dans celle-ci, la fonction d'onde à N électrons $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron (mono-électroniques) :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \varphi_3(\vec{r}_3) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}_i)$$

Et les équations du système à résoudre seront données par :

$$H \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i)$$

Avec cette approximation, l'énergie totale du système

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T + V_{ee} + V_{en} | \psi \rangle$$

$$E = \sum_i \langle \varphi_i(\vec{r}) | \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 \right] \varphi_i(\vec{r}) \rangle + \sum_i \langle \varphi_i(\vec{r}) | V_{ext} | \varphi_i(\vec{r}) \rangle + \frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq 1} \langle \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') \rangle$$

$T = \langle \psi | T | \psi \rangle$: L'énergie cinétique totale des électrons

$E_H = \langle \psi | V_{ee} | \psi \rangle$: L'énergie coulombienne entre les électrons (énergie de Hartree).

$E_{ext} = \langle \psi | V_{en} | \psi \rangle$: L'énergie d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

L'algorithme général suivi pour résoudre ces équations est appelé Champs auto-cohérent ou SCF (Self-Consistent Fields).

Bien que la fonction d'onde proposée par Hartree soit une solution de l'équation ($H_e \Psi_e = E_e \Psi_e$), mais elle ne respecte pas le *principe d'exclusion de Pauli*, et elle ne tient pas en compte les effets d'échange et de corrélation. Dans le but d'éliminer ces lacunes de l'approximation de Hartree, Hartree et Fock [10] ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater [11] :

$$\Psi_{el} = \Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_2(r_1) & \dots & \varphi_N(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_N(r_2) \\ \varphi_1(r_N) & \varphi_2(r_N) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

Où chaque fonction d'onde φ_i est dite *spin orbital*, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatiale et l'autre est une fonction de spin (*haut* ou *bas*). De cette manière, la nature des électrons (fermions) est respectée et donc le principe de Pauli est aussi respecté. Le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe variationnel. L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree-Fock E_{HF} donnée par la relation suivante :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{SD} | \hat{H} | \Psi_{SD} \rangle$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \left[\iint |\varphi_i(r_i)|^2 \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \cdot |\varphi_j(r_j)|^2 \cdot dr_i dr_j \right. \\ \left. - \iint \varphi_i(r_i) \varphi_j^*(r_j) \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \cdot \varphi_j(r_i) \varphi_i^*(r_j) \cdot dr_i dr_j \right]$$

D'où :

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \Delta - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|R_j - r|}$$

Cette dernière expression représente l'énergie cinétique plus l'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Les deux autres termes sont respectivement : l'intégrale de Coulomb noté J_{ij} (qui est appelée l'intégrale (le potentiel) de Hartree) et l'intégrale d'échange noté K_{ij} . La différence entre ces deux termes est l'énergie potentielle de Hartree-Fock :

$$U_{HF}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^N [\hat{J}_j(\vec{r}_i) - \hat{K}_j(\vec{r}_i)]$$

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumées aux points suivants [12] :

- Elle obéit au principe de Pauli,
- Il n'y a pas de self interaction,
- Elle introduit l'effet d'échange,
- Elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

Finalement, il est facile de comprendre et de conclure que la méthode de Hartree-Fock est considérée comme la première étape dans l'évolution théorique de la DFT.

III. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

III. 1. Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Sincèrement, les théorèmes et les approximations adaptées précédemment ont facilités les solutions de plusieurs problèmes, ainsi que les représentations analytiques, mais il reste toujours des difficultés concernant les lourdeurs des calculs, l'imprécision des résultats et aussi les performances des moyens de calculs.

Une nouvelle théorie, appelée « la théorie de la fonctionnelle de la densité » (en anglais ; *Density Functional Theory* : DFT), proposée par W. Kohn et P. Hohenberg (1964) [1] puis par P. Hohenberg et L. J. Sham (1965) [2] qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique des systèmes réels à plusieurs électrons par une densité électronique, fonction plus simple et plus maniable. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de *Thomas* [13] et *Fermi* [14] en 1927. Dans leur premiers travaux, *Thomas* et *Fermi* ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par *Dirac* en 1930[15], qui a introduit l'approximation d'échange locale.

La DFT est donnée pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(r)$ les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

III.2. Théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps, elle est basée sur deux théorèmes fondamentaux : [1]

Théorème 1

Le premier théorème montre la relation entre la densité électronique et le potentiel extérieur créée par les noyaux : « pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé d'une façon unique par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ ». Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien et à travers ce dernier, les propriétés du système peuvent être calculées.

Théorème 2

« La densité électronique du système $\rho_0(r)$ à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale du système $E(\rho)$ ».

Grâce à cette méthode, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une équation de la densité $\Psi(\rho)$. La résolution de l'équation de Schrödinger, passe par la détermination du potentiel extérieure qui fixe l'hamiltonien et ensuite résoudre cette équation qui donne la fonction d'onde (fonction propre) qui nous ramène à la densité $\rho(r)$. Par conséquent, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique [16, 17] :

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

Avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$$

D'où F est une fonctionnelle universelle de la densité électronique (la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn). Elle est dite universelle, car elle est commune pour tout système électronique, puisqu'elle ne dépend que de la densité électronique (qui est déterminé par le V_{ext} qui diffère d'un système à un autre) [18]. Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn montrent que la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale de ce dernier et cela en appliquant le principe variationnel. Elle doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

- $\rho(\vec{r}) \geq 0$
- $\int_s \rho(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} = N$

Avec : N représente le nombre total d'électrons, et s représente le volume du système.

III.3. Approche Kohn et Sham

La théorie de la fonctionnelle de la densité demeure la méthode la plus utilisé dans les calculs de la structure électronique, elle doit succès à l'approche proposée par Kohn et Sham en

1965.[2] cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes.

Kohn et Sham proposent de remplacer le système multi particules en interaction qui obéit à l'hamiltonien de l'équation ($H_e \Psi_e = E_e \Psi_e$) par un système auxiliaire (sans interactions) plus facile à résoudre. L'approche de Kohn et Sham suppose que la densité électronique à l'état fondamental du système réel est égale à celui d'un autre système fictif de particules sans interactions [19]. Ceci conduit à résoudre un ensemble d'équations pour des particules indépendantes comme celles de Hartree ou Hartree-Fock.

L'énergie de l'état fondamental du système réel E_0 s'écrit :

$$E_0[\rho] = T_0[\rho] + U_0[\rho] \quad (*)$$

Où E_0 : la contribution électronique à l'énergie totale de l'état fondamental du système réel.

T_0 : l'énergie cinétique du système réel.

U_0 : l'énergie potentielle du système réel (externe et Hartree-Fock) : $U_0 = U_{HF} + U_{ext}$.

Également, l'énergie du système fictif s'exprime par :

$$E[\rho] = T[\rho] + U_H[\rho] + U_{ext}[\rho] \quad (**)$$

Avec : E : la contribution électronique à l'énergie totale du système fictif.

T : l'énergie cinétique

U_H : l'énergie potentielle de Hartree.

U_{ext} : l'énergie potentielle externe.

La soustraction de (**) et (*) donne :

$$E_0 - E = T_0 - T + (U_{HF} - U_H)$$

Cette différence n'est que l'énergie de corrélation électronique [19] exprimée par :

$$E_{corr} = T_0 - T$$

Également, l'énergie d'échange s'écrit sous la forme suivante :

$$E_x = U_{HF} - U_H$$

On peut définir l'énergie d'échange et de corrélation par :

$$E_{xc} = E_{corr} + E_x$$

Par la suite, on trouve l'expression de l'énergie du système réel :

$$E_0[\rho] = T[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + U_{ext}[\rho]$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn s'écrit :

$$F_{HK} = T + U_H + E_{xc}$$

Et par l'application du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, la densité électronique à l'état fondamental est déterminée en utilisant un nouveau hamiltonien, dit hamiltonien de Kohn-Sham [19] :

$$H_{KS} = T + U_H + E_{xc} + U_{ext}$$

Les équations de Kohn-Sham sont : $H_{KS} \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$

avec : Ψ_i est la fonction d'onde du $i^{\text{ème}}$ électron.

III.4. Fonctionnelle d'échange-corrélation

Comme il est décrit au-dessus, la DFT est au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. La seule ambiguïté dans l'approche de *Kohn et Sham (KS)* est le terme inconnu $E_{xc}[\rho(r)]$, qui représente l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r, elle dépend de $\rho(r)$ au voisinage de r.

La complexité formelle de l'énergie d'échange-corrélation rend la résolution des équations de *KS* difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité. Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles à savoir qu'il s'agit de deux types d'approximations :

- ✚ Approximation de la densité locale (LDA)
- ✚ Approximation du gradient généralisé (GGA)

a. Approximation de la densité locale (LDA)

Kohn et Sham ont souligné dans leurs travaux [2] le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA). Cette approximation n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$, est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ , elle est approximée par l'expression du champ moyen :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \cdot d^3r = \int \rho(r) \cdot \{\varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_{corr}[\rho(r)]\} \cdot d^3r$$

Et on peut écrire l'expression suivante:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_{corr}(\rho)$$

Avec ε_x , ε_{corr} sont les densités d'énergie d'échange et de corrélation par électron pour un gaz d'électrons homogène. Le terme ε_x peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme ε_{corr} est calculé avec précision, à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, Variational Quantum Monte-Carlo) [20].

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (*Local Spin Density Approximation*) qui peut être définie suivant un formalisme développé par Von Barth et Hedin [21, 22]. Elle permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques. Cette manière de procéder est équivalente à la méthode Unrestricted Hartree-Fock (UHF), et est nommée Unrestricted Kohn-Sham (UKS).

b. L'approximation du gradient généralisé GGA

Dans le but de remédier aux erreurs de la LDA, sur cette dernière une amélioration a été apportée, une méthode consiste à introduire le gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation. Alors que la méthode LDA est locale de par la considération d'une densité équivalente à celle d'un gaz homogène, on incorpore ici des éléments non locaux. En effet, le gradient de la densité permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point (qui rend ainsi compte de l'hétérogénéité de la densité).

Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [23-26]. Une première approche GEA (*Gradient Expansion Approximation*) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman *et al.* [27].

Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité $\rho(r)$ et de sa variation locale $\nabla\rho(r)$. [23]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho). d^3r$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta]. d^3r$$

ρ_α et ρ_β : sont les densités de spin up et down.

A noter ici, qu'il existe de très nombreuses formalismes de la GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW-91) [25], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) [26], EV-GGA introduit par Engel et Vosko [28], WC-GGA introduite par Wu et Cohen [29] et récemment la méta-GGA [30, 31].

III.5. Résolution des équations de Kohn-Sham

Dans le but de trouver des solutions aux équations de Kohn et Sham, plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT ont été développées.

On différencie ces méthodes selon :

✚ Les représentations utilisées pour le potentiel d'interaction électron-noyau V_{Ne} , elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, et les états de valence. Quel que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudopotential).

Il existe deux grandes classes de potentiels :

- Les pseudo-potentiels
 - Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential
- ✚ Le potentiel d'échange-corrélation :
- *Approximation de la densité locale (LDA)*
 - *Approximation du gradient généralisé (GGA)*
- ✚ La base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde, on trouve les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités (OPW) [32, 33] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère s-p » des métaux simples. Et les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [34] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [35-37] applicables à une plus grande variété de matériaux. [38]

La méthode que l'on rencontre celle utilisée dans nos calculs, c'est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées "Linearized Augmented Plane Waves" (LAPW)[12].

a. La Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW (augmented plane wave) a été exposée par Slater dans son article [34]. Il propose qu'au voisinage des noyaux atomiques, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_a . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée.

- **La région (S) :** correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{MT} , Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT.

- **La région (I) :** est la région interstitielle entre les sphères. Elle est décrite par une expansion d'ondes planes.

Les deux types de région sont représentés schématiquement sur la Figure (II.1).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par une fonction d'onde s'écrit sous la forme [39]:

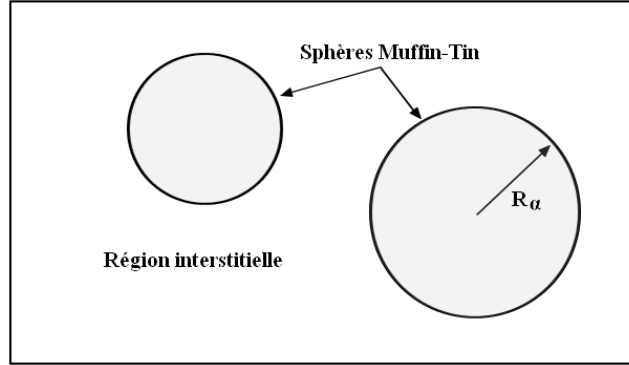


Figure II.1. Division d'une cellule unitaire en une région « muffin-Tin » et une région interstitielle I.

$$\Phi(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & \text{pour } r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r \in S \end{cases}$$

Où :

$\Phi(r, E)$ est la fonction d'onde,

Ω est le volume de la maille élémentaire,

r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère,

k le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),

G est le vecteur de l'espace réciproque,

Y_{lm} Sont les harmoniques sphériques,

C_G et $A_{l,m}^{\alpha,k}$ Sont les coefficients d'expansion,

u_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec [39]:

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

Avec V est la composante sphérique du potentiel. Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de [39]:

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2ru_2}{dr^2}$$

Avec u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation muffin-tin (MT). [39_boock].

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}u_l(R)} \sum_G C_G J_l(|k + g|R) Y_{lm}^*(k + G)$$

Cette méthode est très bonne pour les matériaux à structures compactes (cfc, hc avec un c/a idéal). Elle devient de moins en moins fiable avec la diminution de la coordination et la symétrie [53].

b. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

En 1975, Andersen [45] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode APW. En effet si on a calculé le u_l pour une certaine énergie E_l alors on peut faire un développement de type Taylor [39] :

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_l) \cdot \frac{\partial u_l}{\partial E} + O(E - E_l)^2$$

Les fonctions de base sont alors une combinaison linéaire des fonctions radiales u_l et de leurs dérivées par rapport à l'énergie [59] :

$$\dot{u} = \left. \frac{\partial u_l}{\partial E} \right|_{E=E_l}$$

Puis faire substituer les deux premiers termes du développement et les remplacer dans l'APW pour l'énergie E_l fixe, donne définition à LAPW. Et avec l'introduction du coefficient B_{lm} afin de déterminer la différence d'énergie $(E - E_l)$ on aura la définition finale de LAPW qu'est la sous la forme [39]:

$$\Phi(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & \text{pour } r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm}u_l(r) + B_{lm}\dot{u}_l(r)]Y_{lm}(r) & \text{pour } r \in S \end{cases}$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre les zones (S) et (I). On constate bien vite que si le paramètre E_l est égal à la

valeur E nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées. La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $[A_{lm}u_l(r)]$ et $[B_{lm}\dot{u}_l(r)]$ aux états du cœur est satisfaite uniquement si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie.

La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites, permet la détermination des moments angulaires de coupure (*cutoff*) l_{max} , et le (*cutoff*) des ondes planes utilisées G_{max} . La méthode LAPW fournit une base suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec énergies propres près de l'énergie de linéarisation. Pour limiter les fonctions de base pour la partie MT on choisit un critère : $l_{max} = R_{min} \cdot G_{max}$, généralement, on prend : $7 \leq l_{max} \leq 10$ [12].

III.6. L'Approche Correctif mBJ

Malgré les avantages et les facilités apportées avec les deux approximations (GGA et LDA), mais il reste un majeur inconvénient, c'est bien la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui n'est pas bien traité. Pour cette raison, Une méthode alternative pour mieux estimer le gap, la fonction hybride [32] qui est une fraction de l'échange exacte remplace une fraction de la LDA/GGA. Méthode trop lourde et n'est pas satisfaisante dans tous les cas alors on propose d'étudier une nouvelle version du potentiel d'échange a été proposée pour la première fois par Becke et Johnson [56], puis a été énoncée par Tran et Blaha [47, 57]. Il s'agit du potentiel mBJ «modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans le code Wien2k.

Afin d'améliorer les résultats surtout la valeur du gap, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus couteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante [57]:

$$E_x^{mBJ}(r) = cE_x^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(r)}{\rho(r)}}$$

D'où : ρ est la densité électronique, donnée par :

$$\rho = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_i|^2$$

t_σ est la densité de l'énergie cinétique, donnée par :

$$t_\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \Psi_i^* \cdot \nabla \Psi_{i,\sigma}$$

$E_x^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) qui a été proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par le trou d'échange :

$$E_x^{BR}(r) = -\frac{1}{b(r)} \left(1 - e^{-x(r)} - \frac{1}{2} x(r) e^{-x(r)} \right)$$

x est déterminé à partir d'une équation impliquant ρ , $\nabla\rho$ $\nabla^2\rho$ et t , puis b est calculé avec :

$$b(r) = \left[\frac{x^3(r).e^{-x(r)}}{8\pi\rho(r)} \right].$$

c : a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$:

$$c = A + B \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{\nabla\rho(r')}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2}$$

V_{cell} est le volume de la maille élémentaire, et A et B sont des paramètres ajustables (A=-0.012 (sans dimension) et B=1.023 Bohr^{1/2}) selon un ajustement aux bandes interdites expérimentales. Une valeur de c supérieure à 1 entraîne un potentiel moins négatif (moins attractif), en particulier dans les régions à faible densité. Il a été démontré que, pour les calculs de bande interdite, le potentiel TB-mBJ est aussi précis que les méthodes hybrides et GW qui sont beaucoup plus coûteuses [57].

III.7. Le code Wien2k

Le package Wien2k est un code de simulation, a été développé et publié par Blaha P *et al* [58,59], il est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et la méthode FP-LAPW.

La procédure de calcul *ab initio* dans le code WIEN2k se divise en deux étapes majeures, dans un premier temps, l'initialisation : qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre *cas* (de matériau étudié) et on définit la structure dans *cas.struct*. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init_lapw*, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

- **NN** fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
- **SGROUP** Le SGROUP détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie Dans le fichier *cas.struct*, et rend en sortie le fichier *cas.struct-sgroup*.

- **LSTART** permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de cœur ou de valence).
- **SYMMETRY** permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** génère une maille de points k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

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

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

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2. Le fichier cas.scf est produit après la convergence du cycle SCF et contient les informations de la structure optimisée à savoir ; l'énergie totale calculée (à la fin du fichier), le moment magnétique,...

III.8. Conclusion

Nous avons exposé dans ce chapitre les notions de base de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60 qui a permis d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Nous avons décrit aussi comment il est possible de déterminer l'énergie de l'état fondamental d'un solide en lui substituant un système fictif de particules indépendantes donnant lieu à la même densité que le système électronique réel.

Nous avons mis en évidence deux types de simplifications requises pour pouvoir appliquer cette théorie :

- 1- les simplifications de nature fondamentale, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et les approximations du terme d'échange-corrélation
- 2- les simplifications d'ordre numérique que se doit de maîtriser l'utilisateur d'un code de calcul ab-initio.

Ainsi donc la DFT, ici implémentée dans les codes Wien2k, nous permet aujourd'hui d'étudier, comprendre et prédire un nombre de plus en plus croissant de propriétés physiques et chimiques des solides. Les solides dont il s'agira dans le présente mémoire sont des matériaux ternaire oxydes $AZrO_3$, de structure pérovskite. Et à partir du Chapitre qui suit, nous commençons par l'étude des différentes propriétés physico pour chaque oxyde.

Références

- [1]. P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev B*, 136 (1964) 864.
- [2]. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev*, 140 (1965) A1133.
- [3]. E. Schrodinger. (erste Mitteilung). *Ann. Physik*, 79 (1926) 361.
- [4]. E. Schrodinger. (vierte Mitteilung). *Ann. Physik*, 81 (1926) 109.
- [5]. E. Schrodinger. *The Physical Review*, 28 (1926) 1049.
- [6]. S. Meskaldji, *Thèse de doctorat, Université de Constantine*, 2008.
- [7]. M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann Phys*, 87 (1927) 457.
- [8]. P. Lascaux and R. Theodor. Analyse numérique matricielle appliquée à l'art de l'ingénieur. Masson, Tome 2, 2^{ème} ed., Paris, (1987).
- [9]. D.R. HARTREE, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge University Press, (1928) p. 89-110.
- [10]. V. Fock. *Z. Phys*, 61 (1930) 795.
- [11]. J. C. Slater. *Phys Rev*, 34 (1929) 1293.
- [12]. B. Lagoun, Thèse de doctorat, Université de Laghouat, (2016).
- [13]. L. H. Thomas. *Proc. Combridge Phil. Soc*, 23 (1927) 542.
- [14]. E. Fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 (1927) 602.
- [15]. P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc*, 26 (1930) 376.
- [16]. M. Levy. *Proc. Natl. Acad. Sci*, 76 (1979) 6062.
- [17]. M. Levy and J. P. Perdew, in *Density Functional Methods in Physics*, edited by R. M. Dreizler and I. daProvidencia, Plenum, New York, (1985) p. 11.
- [18]. E. Kaxiras. *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, New York, (2003) p 60.
- [19]. R. M. Martin. *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, New York (2004) p. 135.
- [20]. D.M. Ceperley, B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett*, 45 (1980) 566.
- [21]. L. Hedin, et B. I. Lundqvist, *J. Phys. C : Solid St. Phys*, 4 (1971) 2064.
- [22]. U. Von Barth et L. Hedin, *J Phys, C 5* (1972) 1629.
- [23]. J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev, B 23* (1981) 5048.
- [24]. J. P. Perdew. *Phys. Rev. Lett*, 55 (1985) 1665-1668.
- [25]. J. P. Perdew, Y. WANG. *Phys. Rev, B 45* (1992) 13244-13249.
- [26]. J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*, 77 (1996) 18.
- [27]. F. Herman, J. p. Van Dyke, I. P. Ortenberger. *Phys. Rev Lett*, 22 (1969) 807.

- [28]. E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev, B* 47 (1993) 13164.
- [29]. Z.Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev, B* 73 (2006) 235116.
- [30]. J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett*, 82 (1999) 2544.
- [31]. J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett*, 91 (2003) 146401.
- [32]. J. C. Slater, « *Quantum theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [33]. C. Herring, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169
- [34]. J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846
- [35]. J. Kornnga, *Physica* 13 (1947) 392
- [36]. W. Kohn, N. Rostoker, *Phys. Rev*, 94 (1954) 1111
- [37]. F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev*, 124, (1961).1786
- [38]. F. H. Hassan, Thèse de doctorat, Université de Metz (2000).
- [39]. D.J. Singh Introduction to the LAPW Method. In: *Plane waves, Pseudo potentials and the LAPW Method*. Springer, Boston, MA. (1994),
- [40]. N. Elyashar. D.D. Koelling. *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5362.
- [41]. H. Bross. *Kondens. Mater*, 3, (1964) 119.
- [42]. H. Bross, G. Bohn, G. Meister, W. Schube. H. Stohr. *Phys. Rev. B* 2, (1970) 3098.
- [43]. D.D. Koelling, *Phys. Rev, B* 2 (1970) 290.
- [44]. P. M. Marcus. *Int. J. Quantum Chem*, 1 (1967) 567.
- [45]. O.K. Andersen, *Phys. Rev B.* 12, (1975) 3060.
- [46]. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [47]. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett*, 102 (2009) 226401.
- [48]. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter*, 9 (1997) 767.
- [49]. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev, B* 44 (1991) 943.
- [50]. J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser, A* 276 (1963) 238.
- [51]. P. W. Anderson, *Phys. Rev*, 124 (1961) 41.
- [52]. L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, *Phys. Rev, B* 73 (2006) 195107.
- [53]. F. Zhou, M. Cococcioni, C.A.Marianetti,D.Morgan, andG. Ceder, *Phys. Rev, B* 70 (2004) 235121.
- [54]. L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, *Phys. Rev, B* 73 (2006) 195107.
- [55]. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev, B* 57 (1998) 1505.
- [56]. A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys*, 124 (2006) 221101.

- [57]. D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, Physical Review B 85 (2012) 155109.
- [58]. P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, Comp. Phys. Comm. 59 (1990) 399.
- [59]. P. Blaha, K. Schwartz, G. Madsen, Comp. Phys. Comm. 147 (2006) 71.

CHAPITRE III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Il est devenu possible de calculer l'énergie totale d'un system solide avec une grande précision, en utilisant la théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT, qua à nous permettre de déterminer la phase la plus stable ainsi que de trouver les transitions de phases possibles. Dans le but de déterminer la structure cristalline, la première tâche consiste à déterminer les propriétés structurales : la constante du réseau (a), le module de compressibilité (B).

Dans ce dernier chapitre nous allons présenter nos résultats de calcul des propriétés structurales et électroniques basant sur la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k [1]. Nous avons adopté comme des fonctionnelles d'échange et corrélation l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) dans le cadre de WC (Wu-Cohen) Approximation) [2,3]. Ainsi nous avons utilisé le potentiel d'échange de Beck-Johnson modifié mBJ (Modified Beck-Johnson) [4]. Pour calculer les structures de bandes et les diagrammes de la densité d'états électroniques.

III.2. Structure des matériaux étudiés

La structure pérovskite idéale est cubique simple et appartient au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (No 221). Dans ce travail nous avons étudié trois composés ternaires de type oxydes pérovskites $AZrO_3$ ($A=Be, Mg$ et Ca). Les atomes de Magnésium (Mg) et Béryllium (Be) occupent les sommets du cube, le Zirconium (Zr) dans le centre, et l'atome d'oxygène (O) occupe les centres des faces du cube. Figure III-1

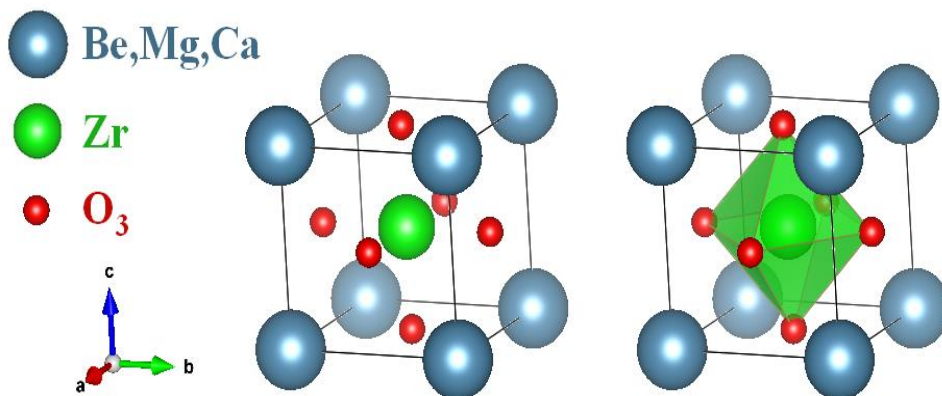


Figure III.1 : la structure cristalline des composés $AZrO_3$ ($A=Be, Mg$ et Ca).

Tableau III.2.1 : Les positions atomiques et la configuration électronique de chaque élément

Atomes	Positions	Configuration électronique
Zr	(1/2,1/2,1/2)	[Kr] 5s ² 4d ²
Be	(0,0,0)	1s ² 2s ²
Mg	(0,0,0)	1s ² 2s ² 3s ² 2d ⁶
Ca	(0,0,0)	[Ar]4s ²
O	(1/2,1/2,0),(1/2,0,1/2);(0,1/2,1/2)	1s ² 2s ² 2p ⁴

III.3. Détails de calcul

III. 3.1 Méthode de calculs

Dans ce travail, les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k .Nous avons adopté des différents potentiels d'échange et de corrélation mentionné précédemment. Dans la méthode FP-LAPW l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques avec un rayon de coupure $l_{max} = 10$ autour des sites atomiques et en série de Avant de lancer des calculs, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrée qui gouvernent la densité initiale de calcul. En général, il y a deux ajustements à effectuer :

- La qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin, par définition du nombre de points K.
- Le produit entre le plus petit rayon RMT des sphères MT et max est le maximum du vecteur d'onde (RMT*Kmax), ce produit détermine le nombre d'ondes planes dans la région interstitiel.

On fixe la valeur du nombre de points k à 3400 (15x15x15) et on a fait varier RMT*K_{max} à 8.00 avec un pas de 0.50 pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace les courbes qui représentent la variation de ces différentes valeurs en fonction du RMT*K_{max}, Ces courbes montrent que la convergence est atteinte à 7.00.

Après la détermination de la valeur RMT*K_{max}, on fixe cette dernière à 7.00, et on fait varier le nombre de points k de 800 à 5000. Pour chacune de ces valeurs, on fait un calcul de minimisation de l'énergie totale, Après avoir tous les calculs, on trace les courbes qui

représentent la variation de ces différentes valeurs en fonction des valeurs du nombre de points k. Ces courbes montrent que la convergence est atteinte à 3400 points k pour les deux composés BeZrO₃ et MgZrO₃ et CaZrO₃.

Le choix particulier des rayons Muffin-Tin RMT est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petites, afin d'assurer un nombre d'onde plane minime ce qui conduit à une convergence rapide. Tableau III.

Tableau III.3.1.1 : paramètres des rayons RMT utilisés dans les calculs.

Composé	R _{MT} (a.u)				
	Zr	Be	Mg	Ca	O
BeZrO ₃	2	1.6	/	/	1.5
MgZrO ₃	2	/	1.8	/	1.5
CaZrO ₃	2	/	/	2	1.5

III.3 2.1 Etude de Convergence pour (ZrBeO₃)

Tableau III.3.2.1 : Variation de l'énergie totale en fonction de RKmax (N_{kpt} = 165).

RKmax	ENERGIE (Ry)	ΔE/E
5,50	-7679.558475534	
		7,938746 .10 ⁻⁶
6.00	-7679.61944160	2,856352.10 ⁻⁶
6,50	-7679.6413773	1,798106.10 ⁻⁶
7,00	-7679.65518611	2,668088.10 ⁻⁶
7,50	-7679.65520660	2.0000000
8.00	-7679.66139596	-2,3178105.10 ⁻¹⁰
8.50	-7679.66139418	1,9532111.10 ⁻¹⁰
9.00	-7679.66139568	

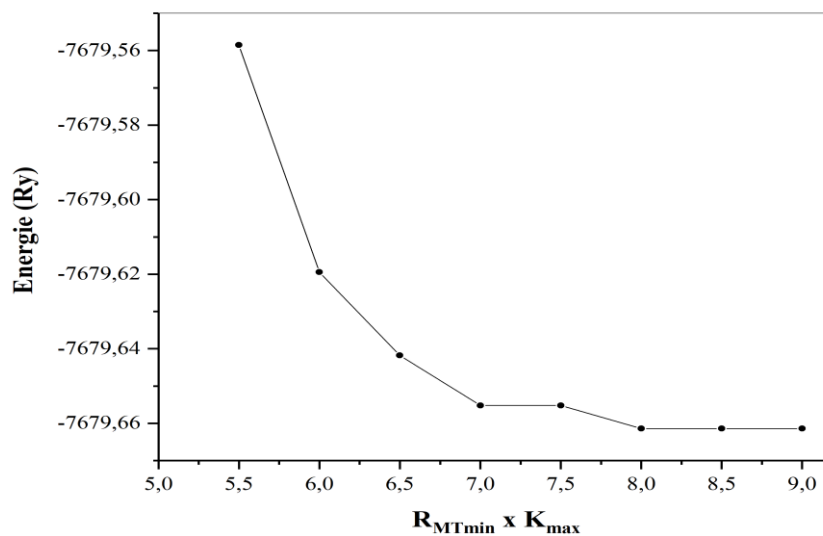


Fig. III.3.2.1 : Variation de l'énergie totale en fonction de R_{Kmax} pour ($ZrBeO_3$).

Tableau III.3.2.2. : Variation de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} ($R_{Kmax}=7$).

NKpt	ENERGIE (Ry)	$\Delta E/E$
(35) – 9x9x9	-7679.65524480	
		$-5,961205 \cdot 10^{-9}$
(56) – 11x11x11	-7679.65519902	
		$-1.244847 \cdot 10^{-9}$
(84) – 13x13x13	-7679.65518946	
		$1.441470 \cdot 10^{-9}$
(120) – 15x15x15	-7679.65520053	
		$1.647209 \cdot 10^{-9}$
(165) – 17x17x17	-7679.65521318	
		$-1.544340 \cdot 10^{-9}$
(220) – 19x19x19	-7679.65520132	
		$-2.5391764 \cdot 10^{-9}$
(286) 21x21x21	-7679.65519937	

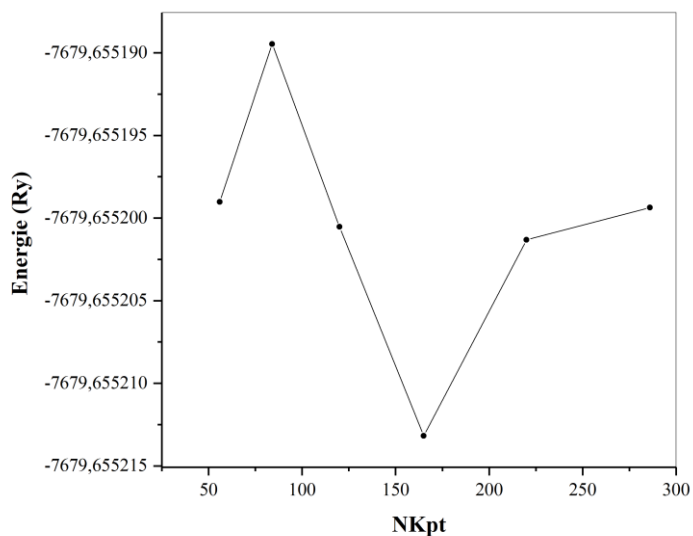


Fig. III.3.2.2: Variation de l'énergie totale en fonction de $Nkpt$ pour $(ZrBeO_3)$

III.3.3 Etude de Convergence pour $(ZrMgO_3)$

Tableau III.3.3.1 : Variation de l'énergie totale en fonction de $RKmax$ ($Nkpt = 165$).

RKmax	ENERGIE (Ry)	$\Delta E/E$
5,50	-8051.03361019	
		$6.535871 \cdot 10^{-6}$
6.00	-8051.08623071	
		$3.310378 \cdot 10^{-6}$
6,50	-8051.11288286	
		$1.358510 \cdot 10^{-6}$
7.00	-8051.12382038	
		$5.841507 \cdot 10^{-7}$
7,50	-8051.12852345	
		$2.285791 \cdot 10^{-7}$
8.00	-8051.13036377	
		$4.5627754 \cdot 10^{-7}$
8,50	-8051.13403732	

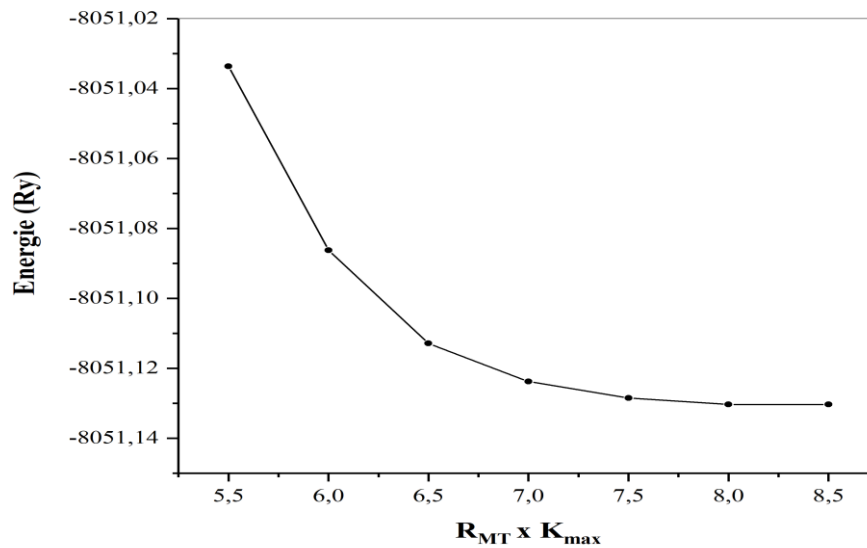


Fig. III.3.3.1 : Variation de l'énergie totale fonction de RKmax pour (ZrMgO₃).

Tableau III.3.3.2 : Variation de l'énergie totale en fonction de Nkpt (RKmax = 7).

NKpt	ENERGIE (Ry)	$\Delta E/E$
(35) – 9x9x9	-8051.13726627	
		-1.566794.10 ⁻⁶
(56) – 11,11,11	-8051.12465179	
		-6.645034.10 ⁻¹⁰
(84) – 13x13x13	-8051.12464644	
		2.422021.10 ⁻¹⁰
(120) – 15x15x15	-8051.12464839	
		8.213759.10 ⁻⁹
(165) – 17x17x17	-8051.12471452	
		-6.197891.10 ⁻⁹
(220) – 19x19x19	-8051.12466462	

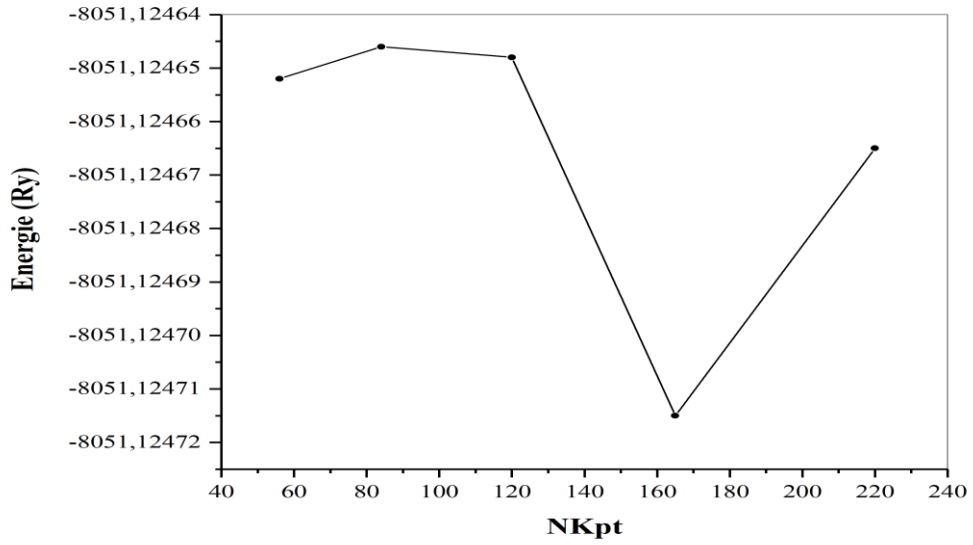


Fig. III.3.3.2: Variation de l'énergie totale en fonction de $Nkpt$ pour $(ZrMgO_3)$.

III.4 Propriétés structurales

Une structure optimisée correspond à une énergie minimale, c.-à-d. pour atteindre cette structure, on doit calculer la variation de l'énergie (E) en fonction du volume (V). Nous avons effectué une optimisation structurale sur les pérovskites $AZrO_3$ ($A=Be, Mg$ et Ca).les paramètres de réseau à l'équilibre sont calculés, en utilisant l'équation de Murnaghan [5] donnée par :

$$E(v) = E_0 + \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[B' \left(1 - \frac{v_0}{v} \right) + \frac{v_0^{B'}}{v} - 1 \right] \quad (III.1)$$

Où E_0, v_0 , sont respectivement le volume et l'énergie d'équilibre.

$B = V_0 \frac{d^2E}{dv^2} |_{v=v_0}$ est le module compression à l'équilibre et B' est son dérivé par rapport à la pression.

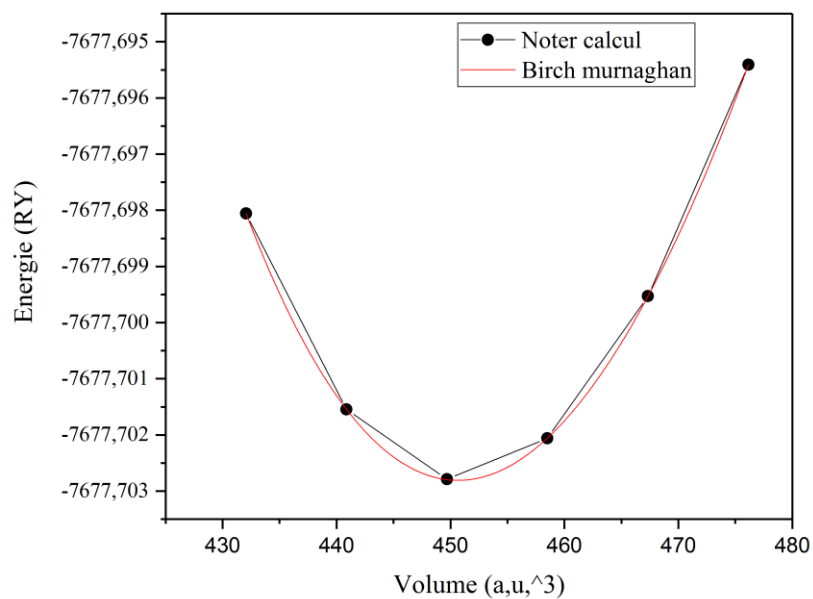


Figure III.4.1 : Variation de l'énergie en fonction de volume du matériau BeZrO₃ par l'approximation WC-GGA.

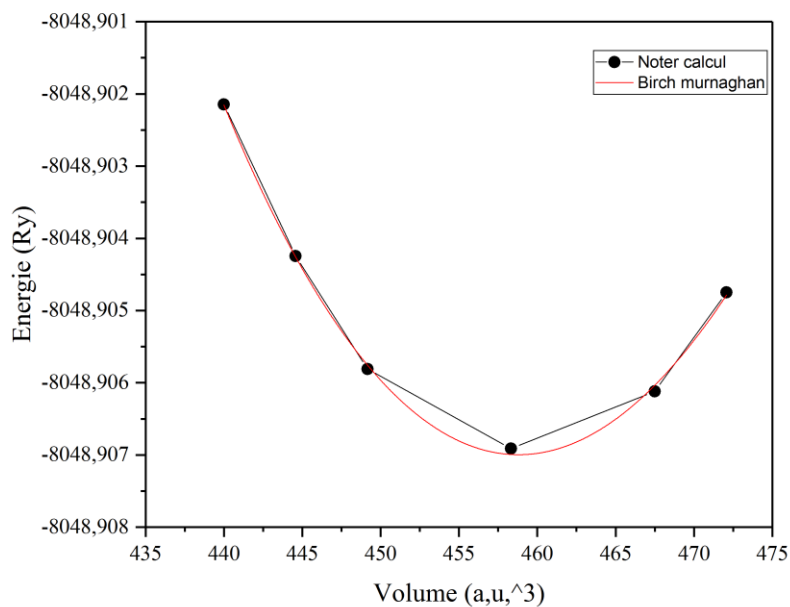


Figure III.4.2 : Variation de l'énergie en fonction de volume du matériau MgZrO₃ par l'approximation WC-GGA.

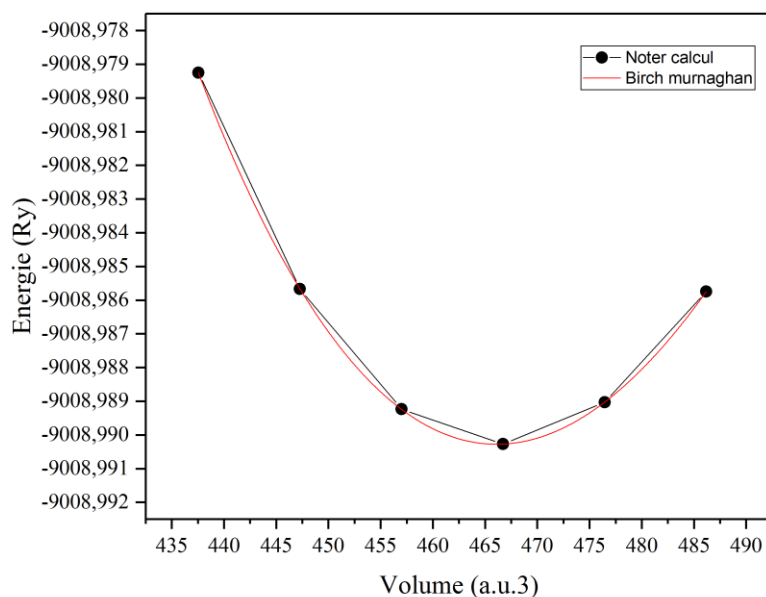


Figure III.4.3 : Variation de l'énergie en fonction de volume du matériau CaZrO_3 par l'approximation WC-GGA.

Dans les figures III.4.1 et III.4.2, et III.4.3 Ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés AZrO_3 ($A=\text{Be}$, Mg et Ca)., en utilise l'approximation GGA-WC comme potentiel d'échange et de corrélation.

Les résultats des paramètres de maille calculer a , le module de compressibilité B et sa première dérivé B' , sont consignés dans le tableau III.4 :

Tableau III.4 : Paramètre du réseau a , module de compressibilité B , en utilisant l'approximation GGA-WC pour les matériaux étudiés

Composé	Fonctionnelle	a (Å)	B (Gpa)	B' (Gpa)
BeZrO₃	Present (GGA-WC).	4.057	167.59	4.75
	Exp	/	/	/
	Autre Calc.	4.01 [6]		
MgZrO₃	Present (GGA-WC).	4.102	165.75	4.26
	Exp	/	/	/
	Autre Calc.	4.08 [7] 4,13 [8]	0	0

CaZrO₃	Present (GGA-WC).	4.081	175.42	2.65
	Exp	4.020 [9]	/	/
	Autre Calc.	4.16 [6] 4.14 [10]	154.9	4.216

D'après ces résultats, nous constatons que les paramètres de maille calculés sont en bon accord avec les données disponibles pour les composés étudiés, particulièrement l'approximation WC-GGA qui donne des valeurs très proches de l'expérimental.

III.5. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

III.5.1. Structure des bandes

Le réseau réciproque associé à la structure de type pérovskite idéale est cubique simple. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure III-2 Les points de haute symétrie sont : $\Gamma : \pi/a (0.0.0)$, $X : \pi/a (1.0.0)$, $M : \pi/a(1.1.0)$ et $R : \pi/a (1.1.1)$.

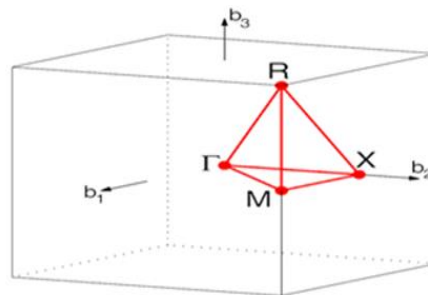
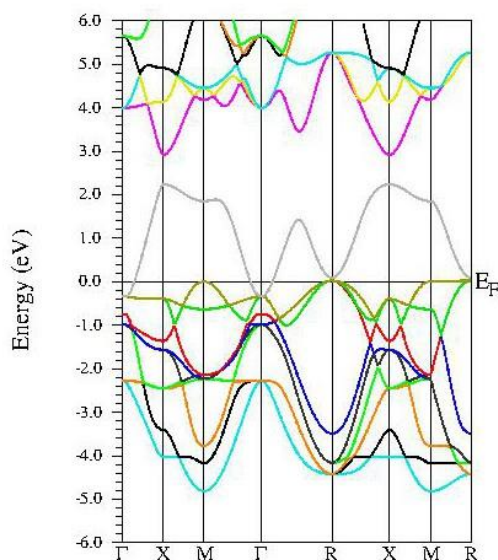


Figure III.5.1.1 : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.

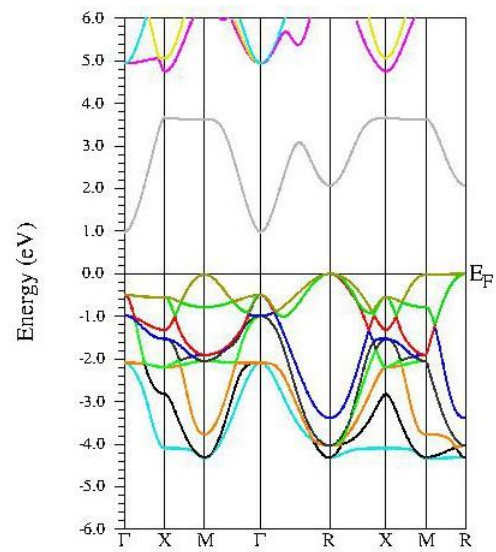
La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification suivant le degré de remplissage des bandes d'énergies dans leur état fondamentale, qui donner les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes es sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions entre les points de hautes symétries

dans la première zone de Brillouin sont traité par GGA-WC et mBJ. Nos résultats obtenus illustrent que :

- la structure des bandes du $ZrBeO_3$ obtenues par les deux approximations que ce composé à une energie de gap de 0 eV par les approximations **WC** .d'autre par l'approximation **mBJ** montre que y a un gap indirecte entre les points de haute symétrie (Γ -M) avec une énergie 1 (eV) ce qui indique que ce matériau semi-conducteur.
- La structure des bandes du $ZrMgO_3$ obtenues par les deux approximations que ce composé à une anergie de gap 0.85 (eV) par l'approximation **WC**. d'autre par l'approximation **mBJ**à une énergie de gap >4 (eV) ; montre que y a un gap indirecte entre les points de haute symétrie (Γ -M) avec une énergie 0.85 (eV) ce qui indique que ce matériau semi- conducteur par l'approximation **WC** et isolant par l'approximation **mBJ**.
- structure des bandes du $ZrCaO_3$ obtenues par les deux approximation que ce composé à un une anergie de gap 3.2 (eV) par l'approximation **WC**. d'autre par l'approximation **mBJ** à une énergie de gap > 4.6 (eV) ; montre que y a un gap indirecte entre les points de haute symétrie (Γ -M) avec une énergie 3 (eV) ce qui indique que ce matériau semi- conducteur par l'approximation **WC** et isolant par l'approximation **mBJ**.



(a)



(b)

Fig. III.5.1.2: La structure des bandes du composé utilisant : (a) GGA-WC, (b) TB-mBJ ZrBeO

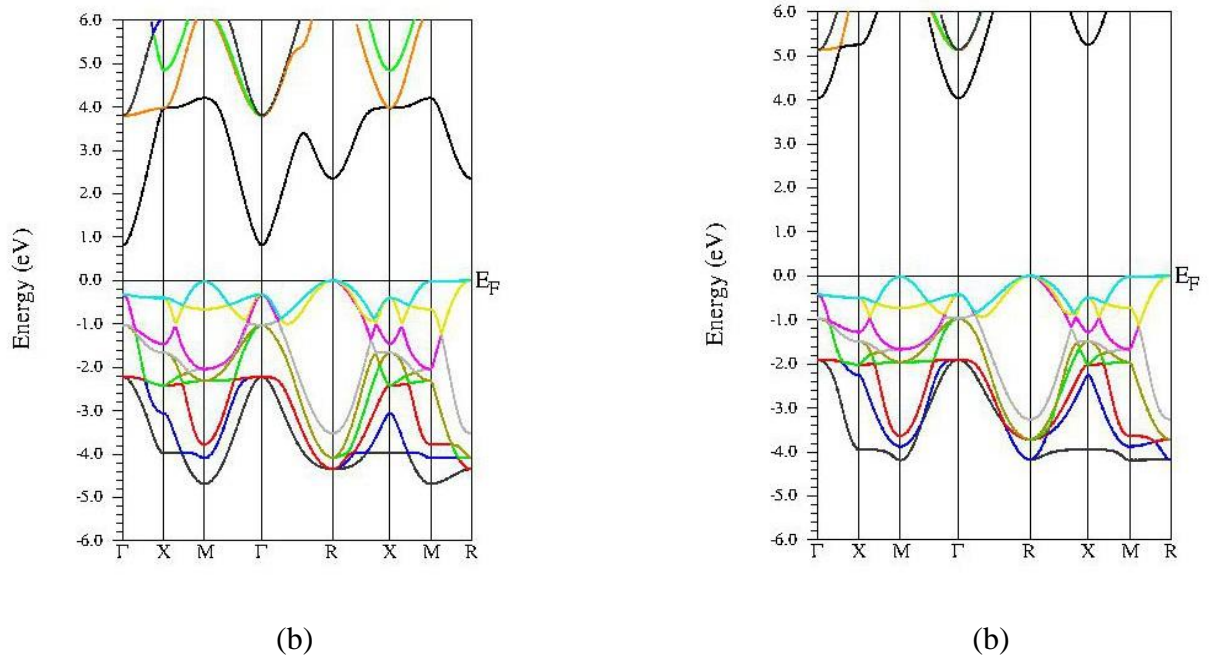


Fig. III.5.1.3 :La structure des bandes du composé ZrMgO₃ en utilisant : (a) GGA-WC, (b) mBJ

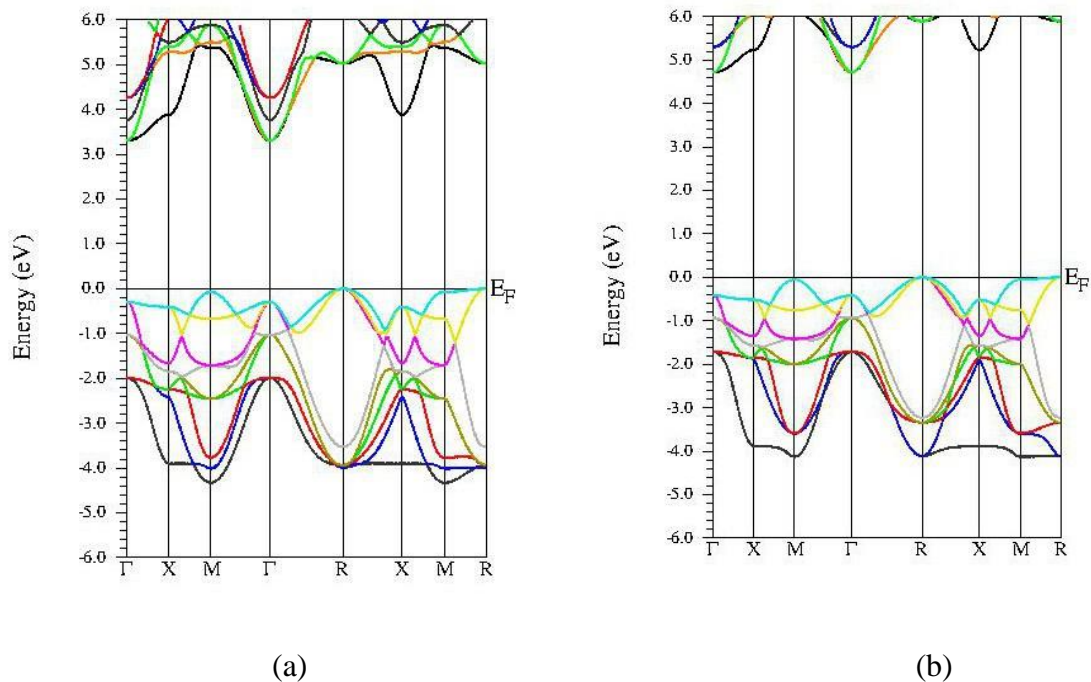


Fig. III.5.1.4 : La structure des bandes du composé ZrCaO₃en utilisant : (a) GGA-WC, (b) mBJ

III.5.2.La densité d'états (DOS)

Afin de mieux comprendre la structure électronique des matériaux étudiés, nous avons complété les spectres de la structure de bandes électroniques par les diagrammes des densités

d'états électroniques correspondantes. L'analyse des courbes des densités d'états partielles d'un matériau permet de connaître les états électroniques contribuant aux différents pics et sous-bande es de la densité d'états totale du matériau.

Nous avons tracé les densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS), les résultats sont représentés sur les figures III.5.2.1 et III.5.2.2 et III.5.2.3 pour les composés AZrO₃ (A=Be, Mg et Ca), respectivement.

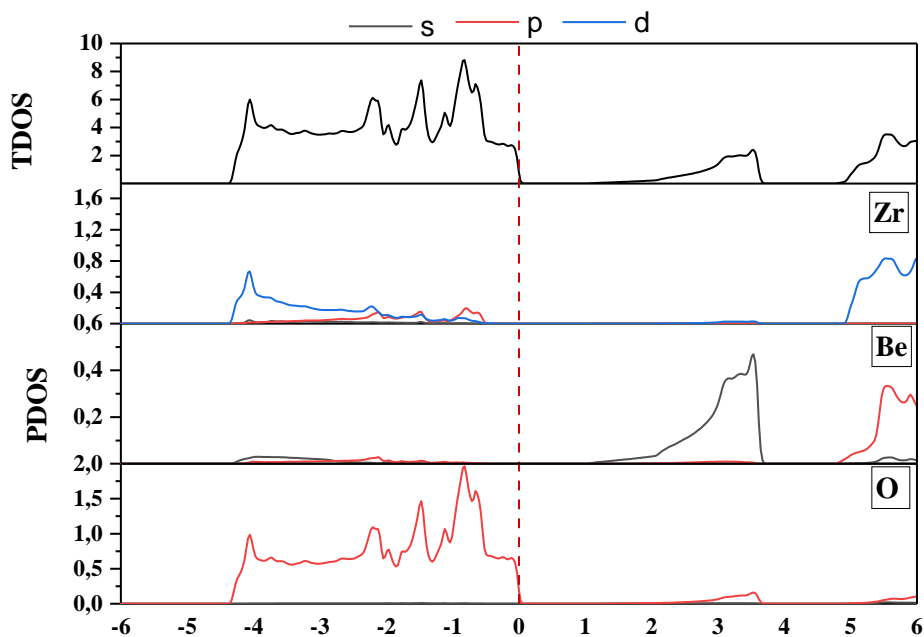


Figure III.5.2.1 : les densités d'état total et partiel (TDOS et PDOS) pour BeZrO₃.

Tableau III.5.2.1 : Localisation des gammes énergétiques et contributions des états électronique pour ZrBeO₃.

Régions	Intervalle et contribution des états (mBJ) bande de valence	
BV ₁	De [-4.35,0]eV	Dans cette région l'état de d- Zr et l'état de p atome O. (Hybridation de d-Zr et p-O)
BC1	De [1.75,3.63]eV [4.95,6] eV	Dans cette région l'état de s de l'atome Be (Principalement s-Be) Dans cette région p l'état d'atome Be avec l'état d d'atome Zr. (Hybridation de p-Be et d-Zr)

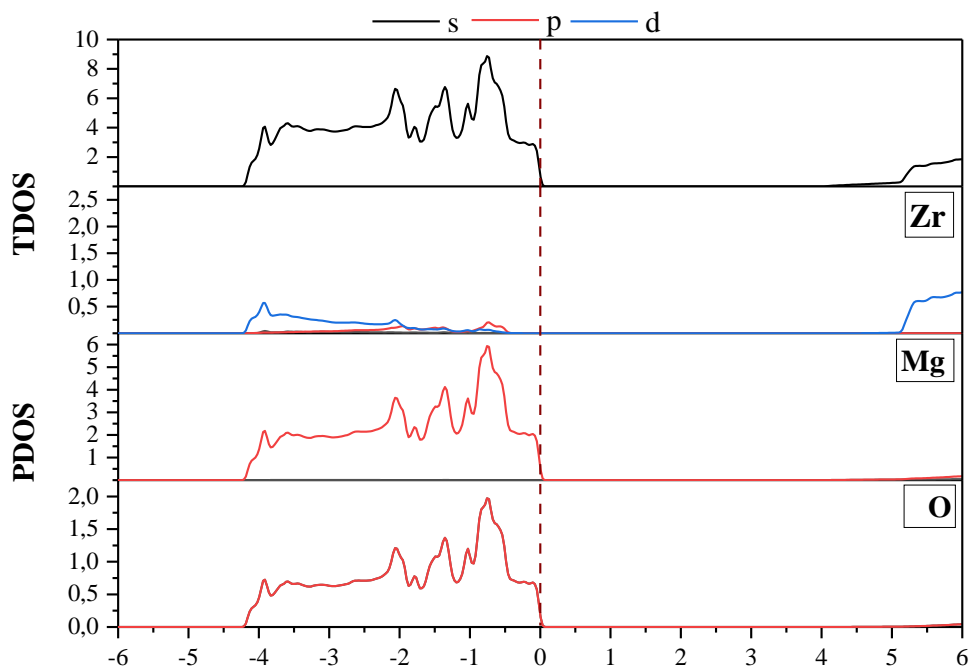


Figure III.5.2.1 : les densités d'état total et partiel (TDOS et PDOS) pour MgZrO₃.

Tableau III.5.2.2: Localisation des gammes énergétiques et contributions des états électronique pour ZrMgO₃.

Régions	Intervalle et contribution des états (mBJ)	
BV ₁	De [-4.19 ,0]eV	Dans cette région l'état de d d'atome Zr et l'état de p d'atomes Mg et O (Hybridation de d-Zr ,p-Mg et p-O).
BV ₂	De [4.96 ,6]eV	Dans cette région d'état de d d'atome Mg (Principalement d-Mg).

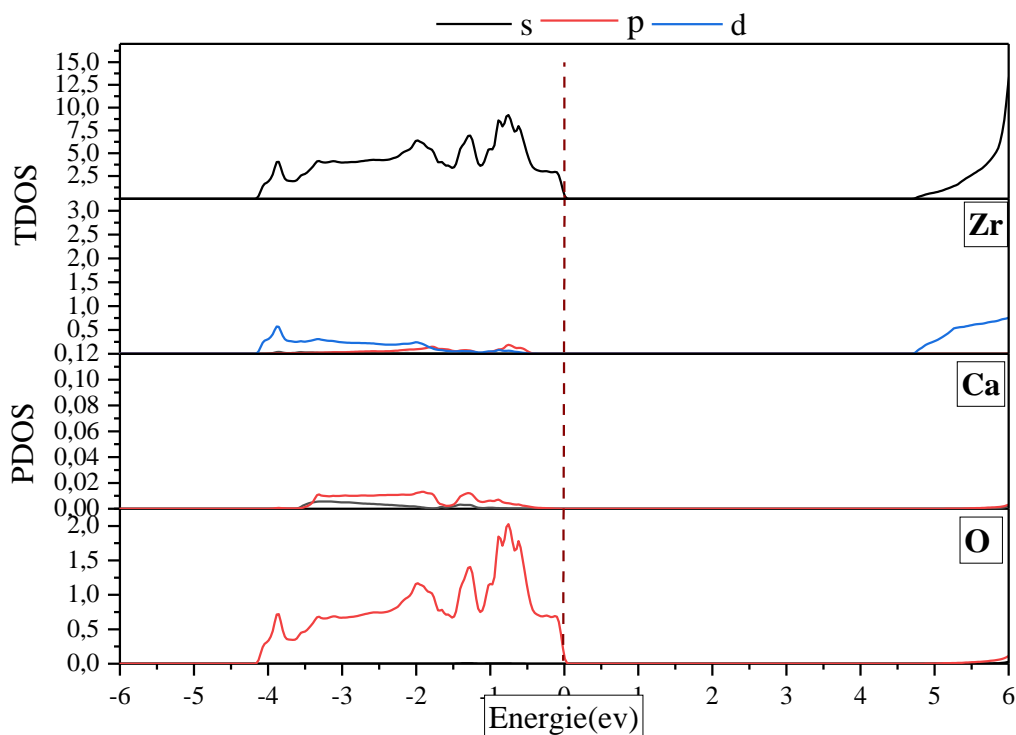


Figure III.5.2.3 : les densités d'état total et partiel (TDOS et PDOS) pour BeZrO₃.

Tableau III.5.2.3: Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour ZrCaO₃

Régions	Intervalle et contribution des états (mBJ)	
BV ₁	[-4.13 ,0] eV	Dans cette région l'état de p d'atomes O (Principalement d-O).
BC ₁	[4.80 ,6] eV	Dans cette région d'état de d d'atome Ca (Principalement d-Ca).

Références

- [1] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties edn Schwarz K (Vienna: Vienna Technological University)
- [2] Hayatullah, Murtaza, R Khenata, S Naeem, M N Khalid and S Mohammad 2013 Chin. Phys. Lett. 30 097101
- [3] David Koller, Fabian Tran and Peter Blaha 2011 Phys. Rev. B 83 195134
- [4] Tran F and Blaha P 2009 Phys. Rev. Lett. 102 226401
- [5] Murnaghan F D 1944 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 244
- [6] Jain, Anubhav, et al. "Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation." APL materials 1.1 (2013): 011002.
- [7] Noor, Naveed Ahmed, et al. "Optoelectronic pressure dependent study of MgZrO₃ oxide and ground state thermoelectric response using Ab-initio calculations." Opto-Electronics Review 27.2 (2019): 194-201.
- [8] Tanveer, W., et al. "First-principles investigation of structural, elastic, electronic and magnetic properties of Be_{0.75}Co_{0.25}Y (Y, Se and Te) compounds." Current Applied Physics 15.11 (2015): 1324-1331.
- [9] Wyckoff, Ralph Walter Graystone, and Ralph WG Wyckoff. Crystal structures. Vol. 1. New York: Interscience publishers, 1963.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et à structure pérovskite, InMnBr_3 en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces propriétés ont été traitées en utilisant les approximations GGA-WC et GGA-mBJ.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales à l'équilibre en déterminant le paramètre du réseau. Les résultats obtenus pour le composé AZrO_3 ($A=\text{Be}$, Mg et Ca) sont en bon accord avec l'expérimentale.

Nos calculs ont révélé que les véhicules l' AZrO_3 ($A=\text{Be}$, Mg et Ca) a plus conducteur et de conducteur et de semi- conducteur et il a également révélé la présence de gaps énergétiques indirectes (M-) qui diffèrent d'une substance à l'autre. Les densités totales et partielles de ces composés et l'importance de l'effet de la durée sur cette densité ont été présenté.

Finalement, les résultats de notre travail semblent très satisfaisants et nous ne pouvons témoigner de la fiabilité et la puissance de la méthode FP -LAPW. Les résultats obtenus sont encourageants et nous ont permis la prédiction de certaines caractéristiques de ces matériaux.

Ainsi, nous espérons que notre étude théorique motivera les chercheurs pour étudier ces propriétés expérimentalement. Plus tard, nous discuterons des propriétés optiques et des propriétés restant.

Résumé.

Notre travail a pour objectif d'étudier les propriétés structurales et électroniques des matériaux pérovskites $AZrO_3$ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA) sont utilisées pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation.

Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données disponibles. D'après les propriétés électroniques, et par l'utilisation de l'approximation mBJ, il s'avère que les matériaux étudiés ($BeZrO_3$, $MgZrO_3$ et $CaZrO_3$) semi-conducteurs avec des gaps intéressants.

Mots clés :

Pérovskite, $AZrO_3$, DFT, Propriétés électroniques

Abstract.

Our work aims to study the structural and electronic properties of the perovskite materials $AZrO_3$ using the method of linearized augmented plane waves with a total potential (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT). The generalized gradient approximation (GGA) and the local density approximation (LDA) are used to deal with the exchange and correlation potential.

Structural properties such as lattice parameters, bulk modulus and its derivative are in good agreement with the available data. From the electronic properties, and by using the mBJ approximation, it turns out that the studied materials ($BeZrO_3$, $MgZrO_3$ and $CaZrO_3$) semiconductors with interesting gaps.

Key words:

Perovskite, $AZrO_3$, DFT, electronic properties

ملخص.

يهدف عملنا الى دراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية لمواد البيروفسكايت $AZrO_3$ باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكلي (FP-LAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تم استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) لحساب كمون التبادل والترابط. تتوافق الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط ومشتقته بشكل جيد مع البيانات المتاحة. اعتماداً على الخصائص الإلكترونية وباستخدام تقريب mBJ اتضح لنا أن المواد المدروسة ($BeZrO_3$, $MgZrO_3$ and $CaZrO_3$) عبارة عن أنصاف نواقل بفجوات طاقة مهمة.

الكلمات المفتاحية:

بيروفسكايت , نظرية دالية الكثافة , $AZrO_3$, الخصائص الإلكترونية
