

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Par :

Horimek Azeddine

THEME

Etude ab-initio des propriétés du BKT

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Khenchoul Salah</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Président</i>
<i>Cheriet abd Elrahman</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Examineur</i>
<i>MEBARKI Hanifi</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Lagoun Brahim</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Encadreur</i>
<i>Koriba Imane</i>	<i>E.D</i>	<i>Co-Encadreur</i>

Année Universitaire 2018- 2019



DÉDICACE

*Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce modeste
travail*

À ma mère et mon père

*Et mes frères: Mohammed, Oussama, loay et mes sœurs : Halima,
Bouchra, Mobarka,*

Et ma future femme saadat Wiam

*C'est grâce à vous que reviennent le mérite et l'honneur d'être ce que je
suis.*

*C'est grâce à votre soutien moral et matériel et votre sacrifice que j'ai pu
continuer avec succès mon parcours universitaire.*

À toutes les personnes qui me sont chères

*À toute ma famille grande Surtout ma grand-mère Aisha et ma tante
Nora et Fatima et à mes amis.*

*Acceptez l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être,
ne sera jamais à la hauteur de votre confiance.*

REMERCIEMENTS

Je remercie Allah tout puissant, maître des cieux et de la terre, qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Tout d'abord je tiens surtout à adresser mes plus vifs remerciements à mon encadreur Mr. LAGOUN Brahim qui m'a fait l'honneur de réaliser ce travail sous sa direction, pour sa grande patience, pour sa disponibilité et ses conseils judicieux.

Je remercie chaleureusement E.D. KORIBA IMANE pour son aide précieuse à tout moment.

Je remercie également Mr kenchoul salah, d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie Mebarki Hanifi, et Cheriet Abd Elerahman d'avoir accepté de juger ce modeste travail et participer au jury.

J'adresse mes remerciements à E.D. Ameer Anfel pour son aide.

Je remercie également tous nos enseignants durant les années des études.

Enfin, mes remerciements iront à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Merci infiniment.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURE	III
LISTE DES TABLEAUX	IV
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites et le matériau BKT

I.1. Généralités sur les pérovskites	2
I.1.1. Description de la structure cristalline.....	2
I.1.2. Les Conditions de stabilité de la structure pérovskite.....	4
I.1.3. Classification des pérovskites	5
I.1.4. Propriétés diélectriques	8
I.1.4.1. Propriétés polaires et groupes ponctuels	8
I.1.5. Applications	12
I.2. Le matériau BKT	13
I.2.1. Structure cristalline	14
I.2.2. Transition des Phases	15
I.3. Références.....	16

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1. Introduction.....	18
II.2. Equation de Schrödinger des états stationnaires.....	18
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer	19
II.4. L'approximation de Hartree	20
II.5. L'approximation de Hartree-Fock.....	21
II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	21
II.7. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	Error! Bookmark not defined.
II.8. Approche de Kohn et Sham.....	23
II.9. Approximations pour le terme d'échange et de corrélation.....	24
II.9.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	24
II.9.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	26

II.10. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	27
II.11. Les fonctions de la base.....	28
II.12. Les ondes planes et la méthode du pseudo potentiel.....	28
II.13. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW.....	30
II.14. La théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT).....	32
II.15. Les propriétés optiques linéaires.....	34
II.15.1. La fonction diélectrique.....	34
II.16. Codes utilisés.....	36
II.16.1. Wien2k.....	36
II.16.2. ABINIT.....	36
II.17. Références.....	37

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	38
III.2. Détails de calcul.....	38
III.3. Structure cristallographique.....	39
III.3.1. Propriétés structurales.....	40
III.3.2. Propriétés électroniques.....	42
III.3.2.1. Structure de bandes.....	42
III.3.2.2. Densités d'états totale et partielles (DOS).....	46
III.3.2.3. La densité de charge électronique.....	49
III.3.3. Les propriétés optiques.....	51
III.3.4. Propriétés mécaniques.....	56
III.3.4.1. Les constantes et les modules élastiques.....	57
III.3.4.2. L'anisotropie élastique.....	60
III.3.4.3. Vitesses d'ondes élastiques isotropes et la température de Debye.....	63
III.4. Références.....	65
<i>Conclusion Générale</i>	66

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO ₃)	2
Figure I.2	Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABX ₃ cubique. a) atome B à l'origine (octaèdres BX ₆ représentés), b) atome A à l'origine de la maille	3
Figure I.3	Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B $A_2BB'O_6$	4
Figure I.4	Classification de la structure de la pérovskite	7
Figure I.5	Relations entre classes cristallines et propriétés électriques	9
Figure I.6	a) Effet piézoélectrique et b) Effet piézoélectrique inverse	10
Figure I.7	Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique	11
Figure I.8	Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique	12
Figure I.9	Représentation de la maille tétragonale de BKT	14
Figure I.10	Les configurations d'une supercellule pérovskite 1 × 1 × 2 de BKT avec tétragonal, pseudocubique et cubique.	15
Figure III.1	(a) La cellule unitaire BKT tétragonal (b) le système cellule de formule (1 1 2) de BKT tétragonal	39
Figure III.2	(a) La cellule unitaire BKT Cubique (b) le système cellule de formule (1 1 2) de BKT Cubique	40
Figure III.3	variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé BKT avec l'approximation WC-GGA- la phase cubique (a) la phase tétragonal (b)	41
Figure III.4	Représentation graphique de la première Zone de Brillouin (a) la phase cubique, (b) la phase tétragonal	43
Figure III.5	Structure de bande du composé BKT (cubique) en utilisant WC_GGA	44
Figure III.6	Structure de bande du composé BKT (cubique) en utilisant TB-mBJ	44
Figure III.7	Structure de bande du composé BKT (Tétragonal) en utilisant WC_GGA	45
Figure III.8	Structure de bande du composé BKT (Tétragonal) en utilisant TB-mBJ	45
Figure III.9	Les densités des états totale et partielles de BKT (phase cubique) WC_GGA	47
Figure III.10	Les densités des états totale et partielles de BKT (phase cubique) TB-mBJ	47
Figure III.11	Les densités des états totale et partielles de BKT (phase tétragonal) WC_GGA	48
Figure III.12	Les densités des états totale et partielles de BKT (phase tétragonal) TB-mBJ	48
Figure III.13	Densités de charge du BKT (phase cubique) WC_GGA (a) et TB-mBJ (b) Densités de charge du BKT (phase tétragonal) WC_GGA (c) et TB-mBJ (d)	50
Figure III.14	La fonction diélectrique de BKT cubique : a) WC-GGA, b) TB-mBJ	53
Figure III.15	La fonction diélectrique de BKT tétragonale : a) WC-GGA, b) TB-mBJ	53
Figure III.16	Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV) le long de direction cristallographique a de BKT cubique : a) WC-GGA, b) TB-mBJ: absorption I, l'indice de réfraction n, la perte d'énergie L et la réflectivité R	55
Figure III.17	Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV) le long des directions cristallographiques a et c de BKT tétragonale : a) GGA-WC, b) TB-mBJ: absorption I, l'indice de réfraction n, la perte d'énergie L et la réflectivité R.	56
Figure III.18	Représentation de module de compression B à trois dimensions dans la structure tétragonal	61
Figure III.19	Représentation de module de compression B à deux dimensions dans la structure tétragonal	61
Figure III.20	Représentation de module de Young Y a trois dimensions dans les deux structures (cubique à gauche, tétragonal à droite).	62
Figure III.21	Représentation de module de Young Y à deux dimensions dans les deux structures (cubique à gauche, tétragonal à droite)	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance	5
Tableau I.2	Quelques applications des matériaux pérovskites	13
Tableau III.1	Paramètre du réseau et le volume «a», «c», le module de compressibilité B, son dérivé B'	42
Tableau III.2	Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour BKT	46
Tableau III.3	Le constant diélectrique statique $\epsilon(0)$, et l'indice de réfraction $n(0)$ des composés BKT dans la phase cubique et des indices de réfraction ordinaire n_o et extraordinaire n_e pour la phase tétragonale	54
Tableau III.4	Les seuils d'absorptions et longueurs d'ondes des composés BKT dans la phase cubique et tétragonale dans l'approximation WC-GGA et TB-mBJ	55
Tableau III.5	Les constants élastiques calculés de composé BKT à les deux phases (cubique et tétragonale) (GPa)	58
Tableau III.6	: Le module de compression B, le module de cisaillement G, le module de Young Y (GPa), le coefficient de Poisson σ et le rapport B/G (phase cubique)	59
Tableau III.7	Le module de compression B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson σ et le rapport B/G. (phase Tétragonale)	59
Tableau III.8	: Indices d'anisotropie calculés de BKT (tétragonale) en GPa.	60
Tableau III.9	Valeurs calculées de la masse volumique ρ (g/cm ³), vitesses d'ondes, et (m/s) et la température de Debye θ_D (K) pour le composé BKT	64

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, les méfaits liés à la toxicité du plomb, présent dans les composants piézoélectriques, ont poussé certains états à adopter d'autres stratégies à savoir, La science des matériaux joue un rôle très important dans la recherche scientifique et le développement technologique qui embrasse les différents secteurs industriels. Au cours de ça, la recherche de matériaux piézoélectriques sans plomb et sans impact pour la santé humaine et l'environnement[1].

Pour cette raison, les activités de recherches autour des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques sans plomb se sont accentuées ces dernières années. Les matériaux actuellement considérés comme susceptibles de remplacer les composés à base de plomb sont les phases d'Aurivillius ($Bi_4Ti_3O_{12}$), le titanate de baryum ($BaTiO_3$), les niobates d'alcalins ($(Li, Na, K)NbO_3$), les titanates de bismuth et d'alcalin ($(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$) et ($(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$) ainsi que leurs solutions solides ($(Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3$, $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3 - BaTiO_3$)[2].

Le développement dans les simulations informatiques a favorisé d'intéressantes études dans le domaine de la matière condensée. Par exemple, il est maintenant possible d'expliquer et de prévoir les propriétés des solides dont les expérimentations étaient impossibles avant.

L'objectif de cette mémoire de master est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et mécaniques de composé BKT cubique et tétragonal.

- Le premier chapitre est consacré à une synthèse de la bibliographie sur les pérovskites et le composé BKT.
- Le deuxième chapitre expose les différentes méthodes utilisées au cours de ce travail, notamment les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques et optiques des pérovskites BKT.
- Le troisième chapitre regroupe l'essentiel du travail, les principaux résultats obtenus et leurs interprétations.

À la fin, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

1. amine, E.K.M.E., *Etude Des proprietes optiques et piézoélectriques du Pérovskite CaTiO₃*. 2018.
2. Saito, Y., et al., *Lead-free piezoceramics*. Nature, 2004. **432**(7013): p. 84.

**Chapitre I : Généralités sur
les pérovskites et le matériau
BKT**

I.1. Généralités sur les pérovskites

La famille des composés de structure pérovskite est très vaste, elles forment une des principales familles cristallines. 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* (1792-1856).



Figure I.1: La pérovskite Titanate de Calcium ($CaTiO_3$)

Les pérovskites idéales ont la formule générale ABX_3 où A est le plus fréquemment un alcalin, alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition 3d, 4d ou 5d et X un anion, généralement O^{2-} , S^{2-} ou les pérovskites aux halogénures ($X = F, Cl, Br, I$). Les nombreuses possibilités de couple cation A - cation B engendrent une grande diversité de composés réalisables et selon leur nature, il est possible d'observer une multitude de propriétés intéressantes comme des propriétés diélectriques, électriques, magnétiques, optiques, catalytiques et supraconductrices, ... etc.

Ce qui a poussé les chercheurs à s'intéresser à ce type de structure depuis une cinquantaine d'années[1].

I.1.1. Description de la structure cristalline

La maille élémentaire d'une pérovskite idéale est cubique dans le groupe de symétrie ($P221$), dans lequel :

- ❖ Les cations A occupent les sommets des cubes et sont entourés par 12 anions dans une coordination cubo octaédrique.
- ❖ Les cations B occupent les centres des cubes et sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique.

- ❖ Les anions X occupent le centre de chaque face des cubes et sont entourés par 2 cations B et 4 cations A [2].

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les cations A occupent le centre du cube, les cations B les sommets et les anions X le milieu des arêtes du cube (figure II.2). Dans la suite de ce manuscrit, X correspondra à l'oxygène.

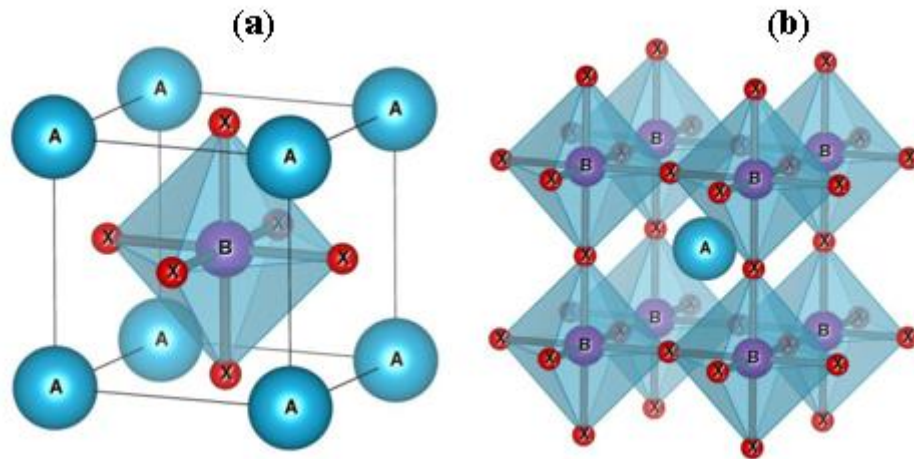


Figure. I.2: Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABX_3 cubique. a) atome B à l'origine (octaèdres BX_6 représentés), b) atome A à l'origine de la maille.

Suivant l'occupation des sites A et B on distingue :

a. Les pérovskites simples, pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme $PbTiO_3$, $BaTiO_3$ et $CaTiO_3$...

b. Les pérovskites complexes, où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ et $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$...

Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes). Dans ce type structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure.[3]

c. Les superstructures dont les deux sites A et B sont simultanément occupés par différents types de cations (ex. $(PbLa)(ZrTi)O_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{2.8}$ [4]).

d. Les doubles pérovskites, dénommées parce que la cellule unitaire est deux fois de la pérovskite (ex. Sr_2FeMoO_6 , $NdBaCo_2O_6$).

D'autre part, les doubles pérovskites se divisent aussi en deux sous-familles : les composés ordonnés sur le site A de formule $AA'B_2O_6$ et ceux ordonnés sur le site B de formule $A_2BB'O_6$. Dans le cas de la deuxième sous-famille les deux métaux de transition B et B' entourés par les

anions oxyde formes des octaèdres BO_6 et $B'O_6$ joints par les sommets (Figure II.3). Suivant l'arrangement des octaèdres dans le cristal, on peut distinguer trois situations : arrangement aléatoire, arrangement ordonné par couches alternées $BO_6/B'O_6/BO_6$ et arrangement ordonné par une alternance tridimensionnelle : chaque octaèdre BO_6 n'ayant pour voisins que des octaèdres $B'O_6$ et mutuellement.[1]

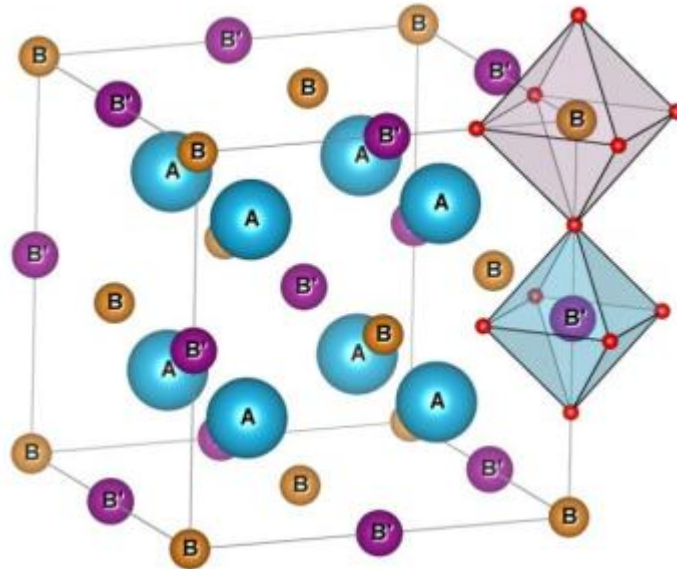


Figure I.3:Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ($A_2BB'O_6$).

I.1.2. Les Conditions de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend de deux facteurs [5] :

a. Facteur de tolérance et l'ionicité de la liaison anion-cation : (Facteur de Tolérance de Goldschmidt)

La taille des cations A et B joue un rôle important pour qu'une maille pérovskite soit stable, ainsi que l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus.

Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée dans la figure (I.3), le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$ (r est rayon de chaque ion). On peut alors écrire :

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

Où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des atomes A, B et O respectivement.

D'après *Poix*, la structure n'est stable que pour $0.8 \leq t \leq 1.08$. Toutefois, la structure pérovskite sera d'autant plus stable que t est proche de 1. ($t = 0,946$ pour le $CaTiO_3$)

- Pour $t=1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.

- Pour $t > 1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.

- Pour $t < 1$: l'ion A peut-être mobile dans le réseau.

J. B. Phillip et al. Ont résumés l'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance t comme suit :

Tableau I.1: évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

$t < 0.75$ Ilménite	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite			$t > 1.06$ Hexagonal
	$0.75 < t < 0.95$ Distorsion Orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion Rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ Cubique	

b. Électronégativité :

Le second critère de stabilité de structure est l'ionicité des liaisons. Le nombre de liaisons ioniques est proportionnel à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions. Elle est déterminée par l'électronégativité moyenne :

$$DE = (\chi_{A-O} + \chi_{B-O})/2 \quad \text{Ou} \quad \chi_{A-O} \text{ et } \chi_{B-O}$$

Sont les différences d'électronégativité entre les cations des sites A et B et les oxygènes associés. La structure pérovskite idéale à un caractère ionique prononcé [6].

I.1.3. Classification des pérovskites

Une flexibilité de la structure cristalline de pérovskite ABO_3 et sa capacité à s'adapter à une large gamme de cations avec différents états d'oxydation ainsi qu'aux cations ou anions. sont à

l'origine d'une grande variété de composés à base de pérovskite aux propriétés physiques très variées. Les phases oxydes ont été principalement divisées en deux types, le type ternaire ABO_3 et ses solutions solides et les nouveaux composés de type complexe $(AB'_x B''_y)O_3$ où B' et B'' sont deux éléments différents dans différents états d'oxydation et $x + y = 1$. Les oxydes ternaires sur la base des états d'oxydation peuvent être classés en $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$, $A^{3+}B^{3+}O_3$ et espèces déficientes en oxygène et en cations [7, 8]. La classification détaillée est montrée dans l'organigramme donné ci-dessous Figure I.4.

Les composés complexes de type pérovskite, $A(B'_x B''_y)O_3$ peuvent être divisés en composés qui contiennent deux fois plus d'élément d'état de valence inférieur qu'un état de valence supérieur $A(B'_{0.67} B''_{0.33})O_3$, ceux qui contiennent deux fois plus de valence supérieure, comme élément d'état de valence inférieure, $A(B'_{0.33} B''_{0.67})O_3$, ceux qui contiennent les deux éléments B en quantités égales, $A(B'_{0.5} B''_{0.5})O_3$ et les phases déficitaires en oxygène $A(B'_x B''_y)O_{3-z}$. Les valences des cations A et B sont généralement proches de 2^+ et 4^+ respectivement. Dans certains cas particuliers, leurs valences peuvent être 3^+ et 3^+ si le cation B^{3+} a une valeur de six la coordination. L'équivalence différentielle en position de cation peut provoquer une déformation ou déplacement du réseau d'oxygène anionique conduisant à la polyèdre $(AO_3)^{4-}$. Cette torsion peut entraîner une déformation des octaèdres avec des cations B dans les centres. Le cation B doit avoir la souplesse nécessaire pour tolérer cet effet, et les éléments des métaux de transition sont les candidats pour combler le poste de cation B en raison de sa polyvalence ou de la polyvalence de ce poste. Les configurations spéciales d'électrons 3d et 4d. C'est la raison pour laquelle les oxydes de métaux de transition ont des structures de type pérovskite, et ils ont généralement des propriétés physiques extraordinaires.

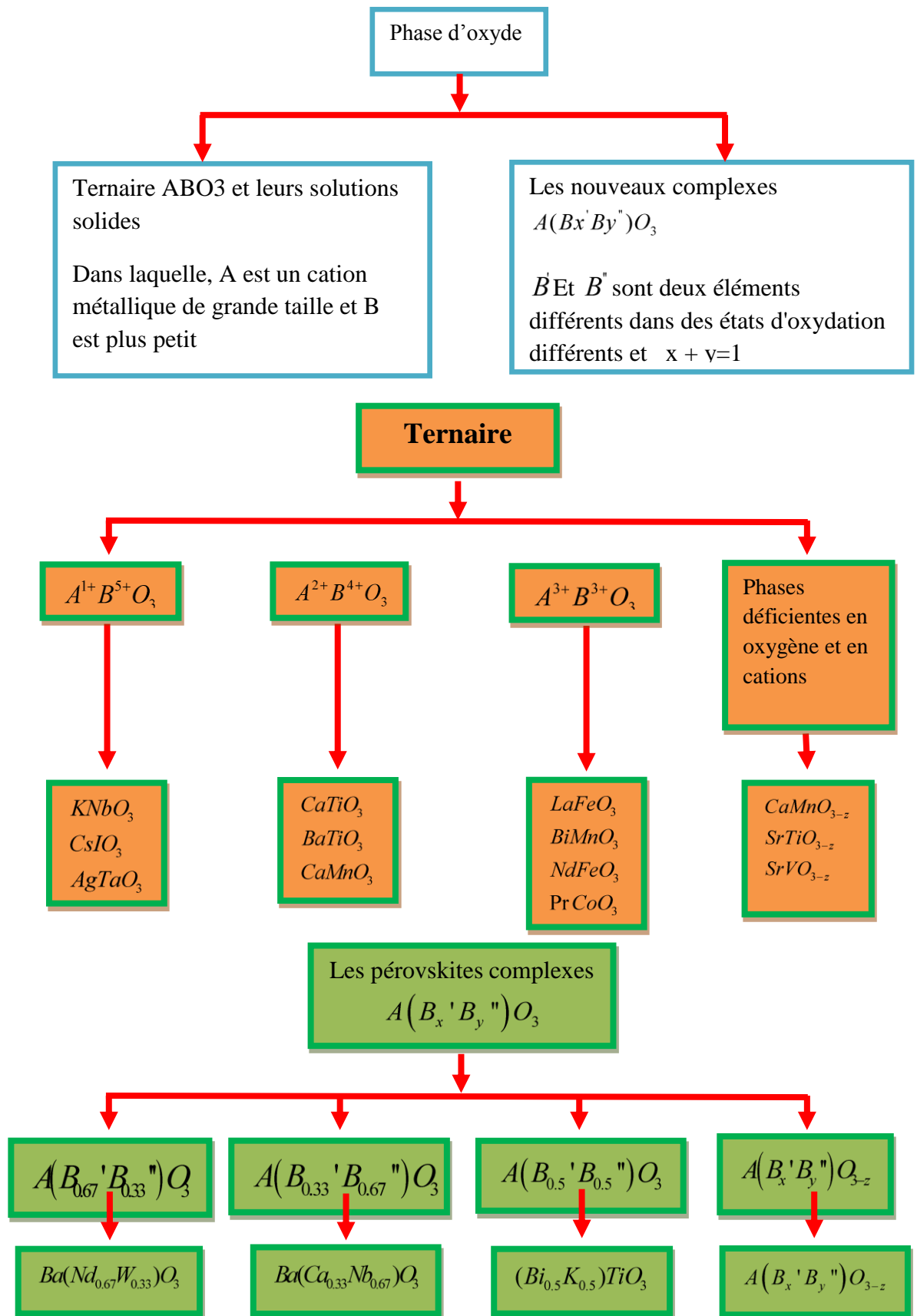


Figure I.4: Classification de la structure de la pérovskite

Les phases déficitaires en oxygène et en cations seront considérées comme celles qui contiennent des postes vacants considérables et non des phases qui ne sont que légèrement non stœchiométriques. Beaucoup d'entre eux contiennent des ions B d'un élément sur deux valence déclaré et ne doit pas être confondu avec les composés complexes de pérovskite qui contiennent des différents éléments dans différents états de valence [9, 10].

I.1.4. Propriétés diélectriques

Les oxydes à structure pérovskite sont majoritairement des matériaux isolants, caractérisés par leurs propriétés diélectriques. Les matériaux diélectriques sont définis par l'apparition d'une polarisation électrique, notée P, sous l'action d'un champ électrique E :

$$P = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot E$$

Avec ε_0 la permittivité du vide et χ la susceptibilité diélectrique du matériau.

Ils sont généralement caractérisés par leur permittivité relative (constante diélectrique) notée ε_r ou K :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi$$

Avec ε la permittivité du matériau. Ces matériaux peuvent aussi être classifiés selon leur facteur de pertes $\tan(\delta)$ qui est caractéristique de la dissipation d'énergie dans le matériau $A(Bx^+By^{n-})O_3B^{n-}$.

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Avec ε' la partie réelle de la constante diélectrique et ε'' sa partie imaginaire[3].

I.1.4.1. Propriétés polaires et groupes ponctuels

Les propriétés polaires des matériaux sont directement liées à leur structure cristalline et donc à leur groupe d'espace. Suivant leur symétrie, ils pourront ainsi présenter différents comportements tels que la piézoélectricité, la pyroélectricité ou la ferroélectricité. Les relations entre le groupe ponctuel et les propriétés sont présentées en Figure I.5

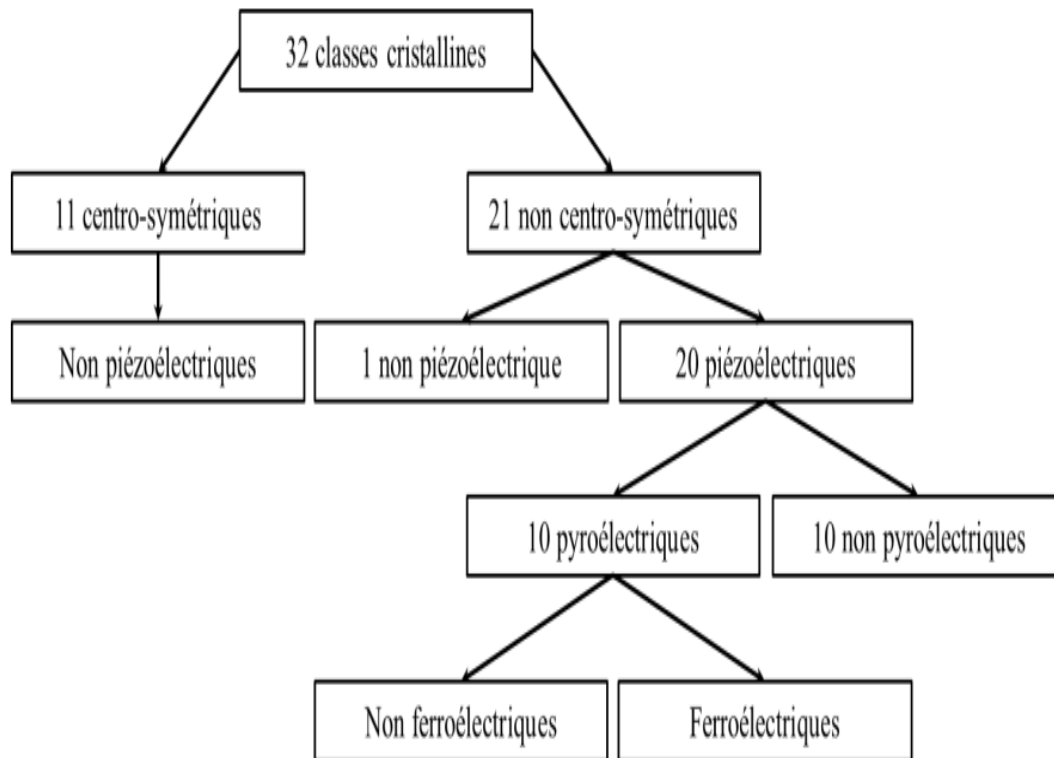


Figure I.5 : Relations entre classes cristallines et propriétés électriques

Parmi les 32 classes cristallines existantes, 11 sont centrosymétriques, c'est-à-dire qu'elles possèdent un centre de symétrie. Dans ce cas, le matériau ne présente pas de piézoélectricité. Les 21 autres groupes ponctuels sont non-centrosymétriques mais seuls 20 de ces groupes sont piézoélectriques. Le groupe 432 ne présente pas de propriétés piézoélectriques puisque tous ses coefficients piézoélectriques sont nuls. Parmi ces 20 groupes ponctuels, 10 sont pyroélectriques et seuls certains de ces composés présenteront des propriétés ferroélectriques[3].

A. Piézoélectricité

La piézoélectricité est la capacité de certains matériaux à générer une charge électrique en réponse aux contraintes mécaniques appliquées. L'effet piézoélectrique a été découvert en 1880 par Pierre Curie et Jacques Curie[11]. Ils ont découvert que si certains cristaux ont été soumis à une contrainte mécanique, ils sont devenus polarisés électriquement et le degré de polarisation était proportionnel à la contrainte appliquée. Les Curies ont également découvert que ces mêmes matériaux se sont déformés lorsqu'ils ont été exposés à un champ électrique. Cela s'appelle l'effet piézoélectrique inverse [12]. Les figures I.6 (a) et (b) illustrent l'état de l'art de la piézoélectricité et effet piézoélectrique inverse respectivement

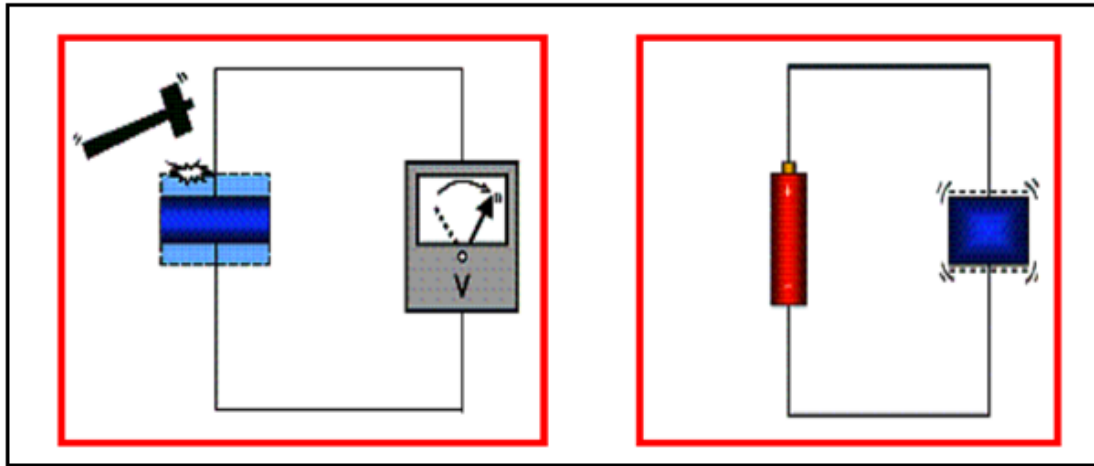


Figure I.6: a) Effet piézoélectrique et b) Effet piézoélectrique inverse

Dans les matériaux ferroélectriques, il y a un alignement spontané des dipôles électriques par leur interaction mutuelle, mais dans les matériaux piézoélectriques, elle nécessite une certaine impulsion extérieure. Par conséquent, tous les ferroélectriques sont piézoélectriques, mais tous les piézoélectriques ne sont pas ferroélectriques [13].

Outre les cristaux mentionnés ci-dessus, un groupe important de matériaux piézoélectriques sont les céramiques piézoélectriques, dont PZT est un exemple [14]. Ce sont des matériaux ferroélectriques polycristallins à structure cristalline de pérovskite - une structure tétragonale/rhomboédrique très proche du cubique. Ils répondent à la formule générale $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$, dans laquelle A représenté un ion métallique divalent important tel que le baryum ou le plomb, et B représente un ion métallique tétravalent tel que le titane ou le zirconium.

B. La pyroélectricité

Certains composés piézoélectriques possèdent un moment dipolaire permanent en l'absence de champ électrique extérieur. Il existe donc une polarisation spontanée à l'échelle macroscopique. Ces matériaux sont dits pyroélectriques. Structuralement, cette propriété se traduit par un axe polaire dans la maille, selon lequel est dirigée la polarisation spontanée (notée P_s) du matériau. P_s évolue avec la température et il est possible de caractériser ces matériaux par leur coefficient pyroélectrique "p" :

$$p = - \frac{\partial P_s}{\partial T}$$

Cette propriété disparaît à une température de transition de phase appelée point de Curie.

Au-delà de cette température, l'ordre polaire n'existe plus et le comportement du matériau est donc de type paraélectrique. Il est alors régi par une loi de type Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \approx \epsilon'$$

avec χ la susceptibilité diélectrique, C la constante de Curie, T la température et T_C la température de Curie-Weiss[3].

C. La ferroélectricité

Les ferroélectriques sont des matériaux pyroélectriques pour lesquels la direction de polarisation peut être inversée par l'application d'un champ électrique, dont la valeur est supérieure à celle du champ coercitif E_c . (Figure I.7) Une définition simple de la ferroélectricité pourrait donc être :

Un cristal ferroélectrique est un cristal qui possède une polarisation spontanée inversable sous l'action d'un champ électrique et pouvant être représentée par un cycle d'hystérésis.

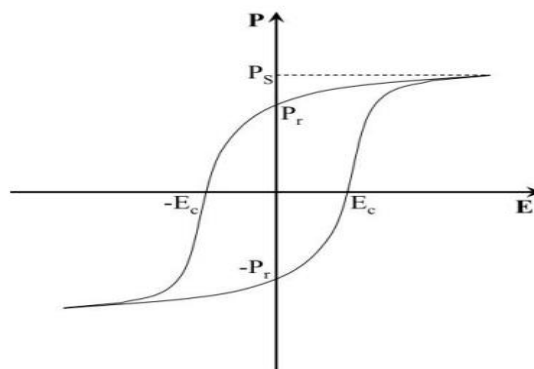


Figure I.7: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique

Ce genre de cycles est caractéristique des matériaux ferroïques en général (ferroélectriques, ferromagnétiques ou ferroélastiques). Ce cycle implique un caractère rémanent de la polarisation une fois le champ électrique coupé ($\pm P_r$) ainsi qu'une valeur maximum de la polarisation pour les champs élevés : la polarisation des saturation P_s .

Finalement, les caractéristiques principales d'un matériau ferroélectrique sont la présence : d'un cycle d'hystérésis $P(E)$, d'une polarisation rémanente P_r , diminuant avec la température et associée à un ordre polaire à longue distance, et d'un pic sur la courbe $\epsilon'(T)$ à la température de Curie, correspondant à la transition de phase ferroélectrique/paraélectrique[3].

D. L'Antiferroélectricité

Dans les matériaux antiferroélectriques, comme dans les matériaux ferroélectriques, il existe un déplacement des cations par rapport au centre de leur cavité. Toutefois, si ces déplacements se font tous dans le même sens dans le cas des ferroélectriques, ce n'est pas le cas pour les composés antiferroélectriques : il existe donc pour chaque déplacement cationique son opposé au sein de la maille. Celle-ci sera donc nécessairement non-polaire. Cette mise en ordre est analogue à celle observée pour les matériaux ferroïques à ordre magnétique que sont les antiferromagnétiques, d'où par extension l'appellation d'antiferroélectriques.

Les matériaux antiferroélectriques, comme les matériaux ferroélectriques, ont un comportement non linéaire en fonction du champ électrique. Toutefois, la polarisation de ces matériaux s'annule après la suppression du champ (Figure I.8).

La double boucle observée est caractéristique des matériaux antiferroélectriques[3].

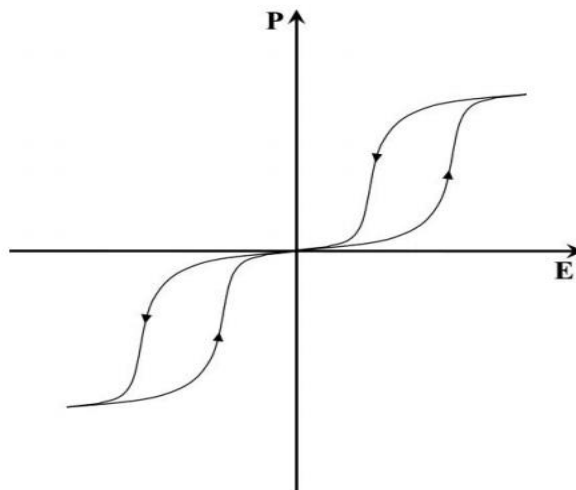


Figure I.8: Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique

I.1.5. Applications

Les matériaux à base de pérovskite ayant la même structure cristalline que le titanate de calcium ($CaTiO_3$) présentent des propriétés physiques fascinantes et extraordinaires qui ont été largement étudiées pour la modélisation théorique et les applications pratiques. Les oxydes de type pérovskite inorganiques sont des nanomatériaux fascinants pour de nombreuses applications en raison de leur structure très stable, de leur grand nombre de composés, de leurs propriétés variées et de nombreuses applications pratiques. Ces solides gagnent actuellement une importance considérable dans le domaine des électronique, géophysique, astrophysique, nucléaire, optique, médical, environnement, etc.[15]. Les oxydes métalliques en phase pérovskite présentent une

variété de propriétés physiques intéressantes qui sont ferroélectriques, diélectriques, pyroélectriques, piézoélectriques, piézoélectriques, supraconducteurs, multiferroïque, conducteur de protons, magnétorésistance colossale (CMR), géant magnétorésistance (GMR), conduction mixte, comportement du catalyseur, etc[16]. En fonction de sur ces propriétés distinctes les pérovskites sont utiles pour plusieurs applications diverses telles que comme :

Tableau I.2: Quelques applications des matériaux pérovskites[17]

Propriétés		Applications
Pyroélectricité		Détecteurs thermiques
		Imageurs IR
Piézoélectricité	Directe	Déformation champ électrique: Générateurs d'impulsion haute tension (allumage des gaz, briquets) Capteurs (accéléromètres, télécommande, microphones,)
	inverse	Champ électrique Déformation: Transducteurs ultrasonores de puissance (nettoyage ultrasonore, projecteurs sonar en acoustique sous-marine) Actuateurs Moteurs piézoélectriques (ultrasonore) Imprimante jet d'encre
	mixte	Capteur sonar Filtres électromécaniques
Ferroélectricité		Condensateurs , Déphaseurs H , Filtres ultrasonores Transducteurs ultrasonores, Mémoires non volatiles Diodes optiques, Doubleurs Modulateurs
Antiferroélectricité		Transducteurs, Condensateurs de stockage d'énergie

I.2. Le matériau BKT

Au début des années 60, Smolenskii[18] a décrit pour la première fois la possibilité de former les titanates de bismuth et d'alcalins $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT) et $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ (BKT).

De nombreuses études ont été menées depuis sur ces deux composés présentant des propriétés ferroélectriques/piézoélectriques intéressantes, bien qu'inférieures à celle observées pour les composés à base de plomb.

Le titanate de bismuth et de potassium a été moins étudié dans la littérature du fait des difficultés rencontrées pour obtenir des céramiques denses par des procédés « conventionnels ». Différentes voies de synthèses ont malgré tout été décrites comprenant la voie solide classique, la voie liquide hydrothermale/solvothermale et la voie sol-gel, comme pour le composé NBT.

BKT est communément synthétisé par réaction en phase solide à partir de Bi_2O_3 , TiO_2 et K_2CO_3 en calcinant ces poudres à une température inférieure à 1000°C [19]. Cette méthode conduit généralement à la formation de phases secondaires telles que $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ou $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$ [19],[20]. Une autre possibilité consiste à presser la poudre initiale sous forme de pastille avant la première réaction et d'ensuite la calciner à 850°C . La pastille est alors broyée avant d'être à nouveau mise en forme et frittée à 1000°C . Toutefois, cela ne semble pas empêcher la formation de phases secondaires[21, 22]. Le frittage est, lui, mené à une température supérieure à 1000°C [21], [23-25].

Comme dans le cas de NBT, la voie sol-gel a été utilisée pour synthétiser BKT sous forme de poudres [26, 27] ou de couches minces [28]. Cette méthode a aussi été associée avec une voie de synthèse hydrothermale [29, 30]qui permet d'éliminer les phases secondaires présentes en jouant sur la concentration d'hydroxyde de potassium.

I.2.1. Structure cristalline

La structure du composé $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT) a moins été étudiée que celle de NBT. Le matériau a d'abord été présenté comme cubique (groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$), en désaccord avec les propriétés ferroélectriques/piézoélectriques. Plus récemment, Thomas et al ont décrit BKT avec une légère distorsion quadratique de la maille, qui conduirait au groupe d'espace P4mm [20]. Les paramètres de maille de BKT sont alors : $a = 3,9388 \text{ \AA}$ et $c = 3,9613 \text{ \AA}$, sans rotations des octaèdres[3](Figure I.9).

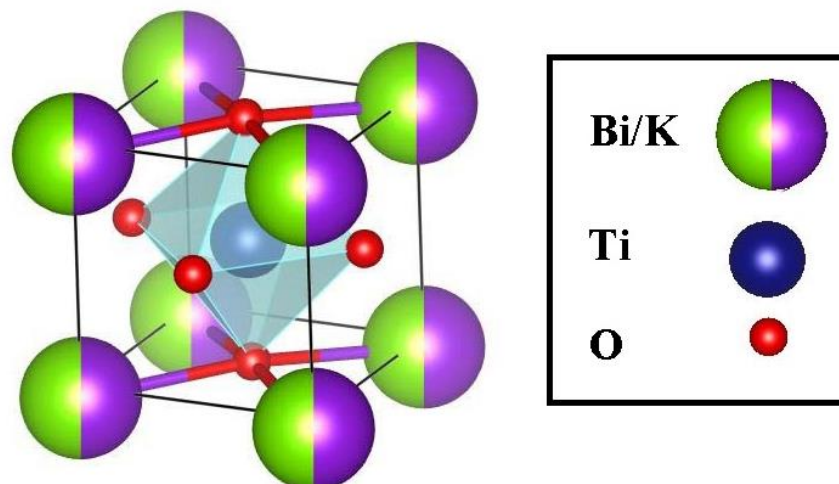


Figure I.9: Représentation de la maille tétragonale de BKT

I.2.2. Transition des Phases

Le titanate de bismuth et de potassium $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$; BKT découvert pour la première fois par Smolenskii, est un groupe matériau ferroélectrique avec un complexe A-site pérovskite structure. Selon l'étude sur la diffraction des rayons X (XRD) par Ivanova et al, BKT a une symétrie tétragonale avec un tétragonalité relativement élevée (c/a) de 1,02 à température ambiante et présente deux transitions de phase lors du chauffage : Tétragonale à pseudocubique à environ 260 °C et pseudocubique à cubique complet à environ 410 °C[31].

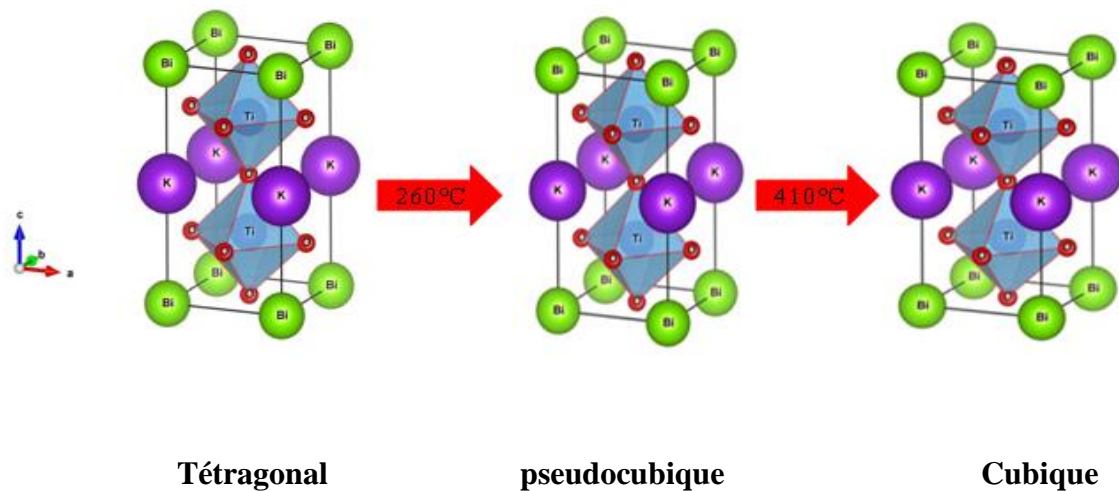


Figure I.10: Les configurations d'une supercellule pérovskite 1 × 1 × 2 de BKT avec tétragonal, pseudocubique et cubique.

I.3. Références

1. AMEL, M.S., *Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO₆*, in *DEPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS*2016/2017, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS devMOSTAGANEM.
2. Mitchell, R., *Perovskites: Modern and Ancient Almaz Press Inc*, 2002, Ontario, Canada.
3. Lelièvre, J., *Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type (A,A')(B)O₃ et (A,A')(BB')O₃*, 2017.
4. Yashima, M., et al., *Conduction path and disorder in the fast oxide-ion conductor (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05})O_{2.8}*. *Chemical physics letters*, 2003. **380**(3-4): p. 391-396.
5. YAZID, B., *Synthèse et caractérisation de pérovskites à base*, in *Département de chimie industrielle*2007, UNIVERSITÉ DE JIJEL.
6. amine, E.K.M.E., *Etude Des proprietes optiques et piézoélectriques du Pérovskite CaTiO₃*. 2018.
7. Galasso, F.S., *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds: international series of monographs in solid state physics*. Vol. 5. 2013: Elsevier.
8. Bhalla, A., R. Guo, and R. Roy, *The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology*. *Materials research innovations*, 2000. **4**(1): p. 3-26.
9. Modeshia, D.R. and R.I. Walton, *Solvothermal synthesis of perovskites and pyrochlores: crystallisation of functional oxides under mild conditions*. *Chemical Society Reviews*, 2010. **39**(11): p. 4303-4325.
10. Roth, R.S., *Classification of perovskite and other ABO₃-type compounds*. *J. Res. Nat. Bur. Stand*, 1957. **58**(2): p. 75-88.
11. Katzir, S., *The Discovery of the Piezoelectric Effect*. *Archive for History of Exact Sciences*, 2003. **57**(1): p. 61-91.
12. Fukada, E. and I. Yasuda, *On the piezoelectric effect of bone*. *Journal of the physical society of Japan*, 1957. **12**(10): p. 1158-1162.
13. Brockmann, T.H., *Theory of Adaptive Fiber Composites: from piezoelectric material behavior to dynamics of rotating structures*. Vol. 161. 2009: Springer Science & Business Media.
14. Sun, F.P., et al., *Truss structure integrity identification using PZT sensor-actuator*. *Journal of Intelligent material systems and structures*, 1995. **6**(1): p. 134-139.
15. Pena, M. and J. Fierro, *Chemical structures and performance of perovskite oxides*. *Chemical reviews*, 2001. **101**(7): p. 1981-2018.
16. Chilibon, I. and J.N. Marat-Mendes, *Ferroelectric ceramics by sol-gel methods and applications: a review*. *Journal of sol-gel science and technology*, 2012. **64**(3): p. 571-611.
17. Rabia, R., *Calcul des propriétés électroniques et magnétiques des pérovskites conductrices de type ABO₃ et leurs solutions solides par la théorie de la fonctionnelle densité*. Université Oran 1, 2018.
18. Smolenskii, G. and V. Isupov, *New ferroeletries of com-plex composition*. *Soy. Phys. Solid State*, 1961. **2**(11): p. 2.
19. Zaremba, T., *Application of thermal analysis to study of the synthesis of K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ferroelectric*. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2003. **74**(2): p. 653-658.
20. Jones, G., J. Kreisel, and P. Thomas, *A structural study of the (Na_{1-x}K_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ perovskite series as a function of substitution (x) and temperature*. *Powder diffraction*, 2002. **17**(4): p. 301-319.
21. Rao, P.V.B. and T.B. Sankaram, *Impedance spectroscopy studies of K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃*. *Journal of Electroceramics*, 2010. **25**(1): p. 60-69.

22. König, J., et al., *The thermal decomposition of $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(9): p. 1695-1701.
23. Zhao, S., et al., *Ferroelectric and piezoelectric properties of $(Na, K)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ lead free ceramics*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**(10): p. 2277.
24. Wada, T., et al., *Dielectric and piezoelectric properties of $(A_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-ANbO_3$ ($A = Na, K$) systems*. Japanese Journal of Applied Physics, 2001. **40**(9S): p. 5703.
25. Hiruma, Y., et al., *Ferroelectric and piezoelectric properties of $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ ceramics*. Japanese Journal of Applied Physics, 2005. **44**(7R): p. 5040.
26. Li, Z., et al., *Dielectric relaxor properties of $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ferroelectrics prepared by sol-gel method*. Journal of applied physics, 2003. **94**(4): p. 2548-2552.
27. Hou, Y., et al., *Synthesis and characterization of lead-free $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ferroelectrics by sol-gel technique*. Journal of crystal growth, 2005. **273**(3-4): p. 500-503.
28. Yang, C.H., et al., *Preparation and main characteristics of lead-free $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ferroelectric thin films*. Journal of crystal growth, 2004. **262**(1-4): p. 304-307.
29. Hou, L., et al., *Sol-gel-hydrothermal synthesis and sintering of $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ nanowires*. Materials research bulletin, 2006. **41**(7): p. 1330-1336.
30. Hou, Y.-D., et al., *Comparative study of $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ nanoparticles derived from sol-gel-hydrothermal and sol-gel routes*. Solid state communications, 2006. **137**(12): p. 658-661.
31. Hagiwara, M. and S. Fujihara, *Grain size effect on phase transition behavior and electrical properties of $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ piezoelectric ceramics*. Japanese Journal of Applied Physics, 2015. **54**(10S): p. 10ND10.

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les fondements théoriques de la méthode ab initio utilisée dans ce travail. Nous commençons tout d'abord par les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basé principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquons comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité à travers différentes approximations (LDA, GGA) et le potentielle TB-mBJ qui a qui a prouvé leur efficacité dans le calcul des propriétés électroniques. Ensuite nous décrivons les différents choix possibles pour la base des fonctions d'ondes et pour la forme du potentiel, plus particulièrement FP-LAPW et P-LAPW, qui sont implémentées dans le code WIEN2k et ABINIT respectivement que nous avons utilisé.

II.2. Equation de Schrödinger des états stationnaires

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (\text{II.1})$$

Où Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons et contient toute les informations du système, E est l'énergie totale et H est l'hamiltonien total correspondant du système et décrivant l'ensemble des interactions s'y produisant est exprimé sous sa forme exacte suivante :

$$H\Psi(\{r_i\}, \{R_N\}) = E\Psi(\{r_i\}, \{R_N\}) \quad (\text{II.2})$$

Avec H est l'opérateur hamiltonien, $H\Psi(\{r_i\}, \{r_N\})$ est une fonction d'onde multi-particules décrivant l'état du système (r_i la vectrice position de l'électron N_e , R_N celui du noyau N_n) et E son énergie totale. Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_{\text{él}} + T_{\text{noy}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} + V_{\text{noy-noy}} \quad (\text{II.3})$$

avec T_{el} et T_{noy} sont les opérateurs d'énergies cinétiques des électrons et des noyaux, V_{noy-el} l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre noyaux et électrons qui est stabilisante, V_{el-el} l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre électrons et $V_{noy-noy}$ l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre noyaux qui sont répulsives, et donc déstabilisantes. Ces quantités peuvent s'écrire :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_N \nabla_{R_N}^2 - \sum_{i,N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} + \frac{1}{2} \sum_{N \neq j} \frac{Z_N Z_j e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.4})$$

Avec $\hbar^2 = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_N la masse du noyau N et Z_N sa charge.

Notons que par la suite, nous exprimerons les équations en unités atomiques (Hartree) pour plus de clarté ; $m_e = 1$, $\frac{\hbar^2}{2m_e} = 1$, $\frac{\hbar^2}{M_n} = 1$ et $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$

Peut s'exprimer d'une façon simple :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_N \nabla_N^2 - \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} + \sum_i \sum_N \frac{Z_N}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \frac{1}{2} \sum_{N \neq i} \frac{Z_N Z_i}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.5})$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à $(N + M)$ particules en interaction électromagnétique, la complexité de ce problème serait très importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois principaux niveaux de simplification généralement utilisés sont :

- Approximation de Born-Oppenheimer.
- Approximation d'Hartree Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité[1].

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation offre la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel. Elle s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport entre leurs masses m_e/M_N est en effet toujours inférieur à 5.10^{-4} . Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements

beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. En ce sens, suivant Born et Oppenheimer, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons, on néglige ainsi l'énergie cinétique T_{noy} des noyaux (2^{ème} terme de l'équation II.3) et l'énergie potentiel noyau-noyau devient une constante. Par conséquent, l'hamiltonien se réduit aux termes de l'énergie cinétique des électrons (éq II.6)[2], le potentiel dû à l'interaction électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel extérieur engendré par les noyaux gelés

$$H = T + V_{noy-el} + V_{el-el} \quad (II.6)$$

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree[3].

II.4. L'approximation de Hartree

Hartree[4] simplifie le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants, où chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme d'Hamiltoniens décrivant un seul électron.

Avec :

$$H_e = \sum_i^{N_e} H_i \quad (II.7)$$

Donc :

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (II.8)$$

Dans cette approximation l'électron est dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux, les effets d'échange-corrélation sont négligés et le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

II.5. L'approximation de Hartree-Fock

Dans l'approximation de Hartree-Fock la fonction d'onde totale est remplacée par un déterminant de Slater. Dans ce cas les fonctions monoélectroniques sont antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons.

L'approximation de Hartree-Fock a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger (le principe d'exclusion de Pauli est pris en compte). Une combinaison convenable des fonctions d'ondes d'électrons prise à part est décrite par un déterminant de Slater :

$$\Psi(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \varphi_1(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1\sigma_1) & \varphi_2(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(\vec{r}_1\sigma_1) & \varphi_N(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.9})$$

L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien monoélectronique de façon auto-cohérente : en utilisant la fonction d'essai. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs[5].

II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Les approximations développées jusqu'aux années 60 étaient toutes basées sur la fonction d'onde multiélectronique. Les lourdeurs des calculs par ces approximations, l'imprécision des résultats et les performances des moyens de calculs inadaptées ont poussé les chercheurs vers de nouvelles méthodes. En 1964, une nouvelle idée fut proposée par Walter KOHN et Pierre HOHENBERG qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique très encombrante, par la densité électronique, fonction plus simple et plus maniable. Cette idée est basée sur le modèle de Thomas-Fermi (1927) [6, 7]. Cette théorie fut nommée DFT (Density Functional theory).

II.7. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux : le premier montre la relation bijective entre la densité électronique et le potentiel extérieur (créé par les noyaux) ; le second stipule que la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale du système. Par cette méthode, la résolution de l'équation de Schrödinger très compliquée (many body problem) devient une équation de la densité $n(\mathbf{r})$. 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 $n(\mathbf{r})$. Hohenberg et Kohn ont montré que le contraire est vrai, alors le potentiel extérieur peut s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité. Dans leur démonstration, ils ont supposé que deux potentiels extérieurs différents l'un de l'autre $V_{ext} - V'_{ext} \neq const$ génèrent la même densité électronique, et si les énergies totales ont un seul minimum pour les deux potentiels, on aboutit à une contradiction. Une autre démonstration a été donnée par Levy. Par conséquent, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E[n(\vec{r})] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = F[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$$F[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] \quad (\text{II.11})$$

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 (qui est déterminé par le V_{ext} qui diffère d'un système à un autre). 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 :

- ❖ $n(\vec{r}) \geq 0$
- ❖ $\int_{\Omega} n(\vec{r}) d^3\vec{r} = N_e$ avec N_e est le nombre total d'électrons et Ω le volume du système. [8]

II.8. Approche de Kohn et Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de la densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS)[9] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

L'approche de Kohn et Sham[9] remplace le système à particules interagissantes entre elles qui obéit à l'Hamiltonien, par un système moins complexe facilement résolu. Cette approche assume que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules non interagissantes entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant (numériquement maniable), en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $F_{xc}[n]$

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_S[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) \quad (\text{II.12})$$

T_S est l'énergie cinétique d'un système de particules (électrons) indépendantes (non interagissantes) noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel

$$T_S[n] = \langle \psi_{NI} | T_e | \psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (\text{II.13})$$

E_H est l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par:

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.14})$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.15})$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham[9] pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $n(r)$. A l'exception de T_S qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \varphi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (\text{II.16})$$

Avec la contrainte d'ortho normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$ Ceci nous donne la forme de Kohn et Sham pour les équations de Schrödinger :

$$(H_{KS} - \varepsilon_i) \varphi_i(r) = 0 \quad (\text{II.17})$$

ε_i Représentent les valeurs propres, et H_{KS} est l'Hamiltonien effectif.

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (\text{II.18})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (\text{II.19})$$

Les équations (II.16)-(II.18) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(r)$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{xc}[n]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn.

$$E_{xc}[n] = \langle T \rangle - T_S[n] + \langle V_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (\text{II.20})$$

Ou plus explicitement ;

$$E_{xc}[n] = E_{HK}[n] - T_S[n] + E_{Hartree}[n] \quad (\text{II.21})$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)}$ [10].

II.9. Approximations pour le terme d'échange et de corrélation

II.9.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Son idée principale est de considérer un système électronique inhomogène comme étant localement homogène, puis d'utiliser l'énergie d'échange et de corrélation correspondante

à un gaz homogène d'électrons qu'est le seul système pour lequel la forme d'énergie d'échange-corrélation est connue avec exactitude. En première approximation, la LDA consiste à considérer la densité $n(r)$ comme étant localement constante et uniforme. L'influence des variations de la densité autour d'un point sur l'échange-corrélation est négligée ; seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle et ses variations sont négligées. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} [n(r)] = \int \varepsilon_{xc} (n(r)) \cdot n(r) \cdot dr \quad (\text{II.22})$$

Où, $\varepsilon_{xc} [n(r)]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(r)$ et Le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc} (r)$ devient :

$$E_{xc}^{LDA} [n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc} [n(r)] + n(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc} [n(r)]}{\partial n(r)} \quad (\text{II.23})$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{e-n}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}^{LDA}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.24})$$

La fonction, $\varepsilon_{xc} [n(r)]$ peut être séparée en un terme d'échange, $\varepsilon_x [n(r)]$ et un terme de corrélation, $\varepsilon_c [n(r)]$ comme suit :

$$\varepsilon_{xc} [n(r)] = \varepsilon_c [n(n)] + \varepsilon_x [n(r)] \quad (\text{II.25})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac[11] :

$$\varepsilon_x [n(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} n(r) \right)^{\frac{1}{3}} = -\frac{0.4581}{r_s} u.a \quad (\text{II.26})$$

Avec $n(r) = \left(\frac{3}{4\pi r_s^3} \right)$ et r_s la distance inter électrons moyenne.

La méthode X_a proposée par Slater [12], peut être considéré comme étant une LDA où l'énergie de corrélation est négligée et la partie d'échange est donnée par :

$$\varepsilon_x [n(r)] = -\frac{9}{8} \alpha \left(\frac{3}{\pi} n(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.27})$$

Pour, $\alpha = 2/3$ celle-ci est identique à l'expression de Dirac (II.26). La méthode x_α originale utilise $\alpha = 1$, mais une valeur de $3/4$ a été montrée pour donner un meilleur accord et de bons résultats pour les systèmes atomiques et les moléculaires.

Pour la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Plusieurs paramétrisations différentes ont été proposées depuis le début des années 1970 ; Barth et Hedin (1972), Vosko et al (1980), et Perdew et Zunger (1981), etc. Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations de Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder.

II.9.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA est fondée sur le modèle du gaz d'électrons homogène et supposant donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale (Locale). La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} [n(r)] = \int \varepsilon_{xc} [n(r), \nabla n(r)] \cdot n(r) \cdot dr \quad (\text{II.28})$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de $\varepsilon_{xc} [n(r), \nabla n(r)]$ comme les formes de Becke(B88), de Perdew-Wang (PW91) et de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Dans cette étude, nous avons opté pour la forme proposée par Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) car elle ne contient aucun paramétrage particulier et elle donne souvent pour la plus part des propriétés visées des résultats plus proches à l'expérimentale que d'autres fonctionnelles.

Pratiquement, toutes les fonctionnelles GGA, cités ci-dessus, permettent une amélioration par rapport à la LDA, mais, il faut cependant, noter que l'approximation GGA ne mène pas

obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite[13].

II.10. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Pour la première fois, Becke et Johnson ont proposé une nouvelle version du potentiel d'échange qui a été récemment publiée par Tran et Blaha. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » qui a été implémenté dernièrement dans le code Wien2k. Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé (PEO). Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses telles que les fonctionnels hybrides et la méthode GW. Cette méthode permet donc de calculer les gaps d'énergie des solides avec une précision meilleure.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mbj}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.29})$$

Où

$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\nabla \phi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons,

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \phi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique,

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{II.30})$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme x_σ dans l'équation (III.22) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla \rho_\sigma(r)$, $\nabla^2 \rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$; tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.31})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (III.21), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}$:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.32})$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille élémentaire[14].

II.11. Les fonctions de la base

La fonction d'onde électronique doit être décomposée sur une base (comme un vecteur est décomposé sur une base constituée de trois vecteurs unitaires). Il y a plusieurs choix pour cette base : Gaussienne, fonctions d'ondes atomiques (atomic-like basis sets), des éléments finis ou bien simplement des ondelettes. Mais la base la plus simple c'est la base d'ondes planes. On présente ici les deux bases utilisées dans nos calculs[8].

II.12. Les ondes planes et la méthode du pseudo potentiel

L'utilisation d'ondes planes comme base pour la décomposition de la fonction d'onde électronique a plusieurs avantages : les ondes planes sont les fonctions propres exactes d'un système de gaz d'électrons homogène. C'est le choix naturel de la base dans le cas des métaux simples ou les ions sont vus comme une perturbation dans un gaz d'électrons (nearly free electron). Les ondes planes sont orthonormées et indépendantes de l'énergie, alors l'équation de Schrödinger se transforme en un simple problème de matrice à valeurs propres. Un autre avantage des ondes planes c'est qu'ils ne sont pas biaisés pour un atome particulier, alors toutes les régions dans l'espace sont traitées identiquement et on n'a pas à faire des corrections liées à la superposition de base, et puisque les ondes planes ne dépendent pas des positions atomiques, alors on peut appliquer le théorème d'Hellman-Feynman directement pour calculer les forces qui s'exercent sur les atomes sans avoir de problème des termes de Pulay. D'autre part, la convergence est simple, puisque l'augmentation du nombre d'ondes augmente la

précision. L'expression de l'énergie cinétique de la particule indépendante est très simple, l'utilisation du FFT (Fast Fourier Transform) est aisée et enfin la dérivation (analytique ou numérique) est très facile. Mais il y a deux problèmes qu'on doit faire face : le premier, c'est que pour avoir une représentation correcte de la fonction d'onde électronique on doit utiliser un nombre infini d'ondes planes, ce qui est impossible. Alors le choix de nombre des ondes planes utiliser est tronquer par une énergie de coupure dite cut-off energy E_{cut} telle que :

$$\frac{1}{2}|K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{II.33})$$

Pour déterminer ce paramètre de calcul très important on doit toujours faire une étude de convergence. Le second problème, c'est que la fonction d'onde d'électrons de valences présente des oscillations rapides près du noyau, alors pour avoir une description exacte de ces oscillations il faut prendre un grand nombre d'ondes planes, chose qui est impraticable, pour résoudre ce problème on remplace le potentiel coulombien des noyaux et des électrons de cœur senti par les électrons de valence par un pseudo potentiel. On introduisant le pseudo potentiel nous achevons deux objectifs : nous éliminons ainsi les électrons de cœur de nos calculs ce qui doit alléger ces derniers, une approche justifiée et qui s'argumenter par le fait que les électrons de cœur d'atomes ne contribuent pas aux liaisons chimiques et par conséquent aux propriétés physiques et chimiques du solide. L'autre objectif atteint par cette approche c'est de représenter la fonction d'onde d'électrons de valences avec un nombre réduit d'ondes planes en dehors de la zone du cœur d'atomes contournant ainsi le problème des nœuds et des oscillations de cette fonction d'onde. Un autre avantage s'ajoute à cette approximation des pseudo potentiels c'est qu'on peut facilement incorporer l'effet relativiste sur les électrons de cœur et traiter les électrons de valence sans introduire cet effet.

Le pseudo potentiels utilisés doivent satisfaire deux critères très importants : doux (soft) où on doit utiliser un nombre réduit d'ondes planes et transférables, car le potentiel atomique utilisé pour la génération du pseudo potentiel est généralement différent du potentiel du système étudié (molécule, cluster, métal, diélectrique,...). L'idée derrière l'utilisation du pseudo potentiel est de remplacer le potentiel coulombien dû au noyau senti par les électrons par un opérateur plus compliqué qui doit prendre en compte non seulement le potentiel nucléaire, mais aussi l'écrantage et la répulsion due aux électrons de cœur (l'approximation du cœur gelé) et nous nous retrouvons avec un potentiel effectif pour les électrons de valence. La production d'un tel pseudo potentiel (PP) débute par un calcul sur l'atome isolé en question en prenant en compte tous ces électrons (all-electrons) puis un PP est extrait

analytiquement d'une façon qu'il puisse régénérer le même spectre du potentiel et la même fonction d'onde au-delà d'un rayon r_c (rayon de coupure du PP) du noyau et à l'intérieure de cette sphère il doit être plus lisse. La forme la plus simple du PP est une fonction multiplicative locale. C'est pour cette raison qu'il est dit local. Cette forme de fonctionnelle laisse peu de degrés de liberté pour adapter les états de valence. Souvent, cette forme est insuffisante pour les éléments de la première et deuxième colonne du tableau périodique. Pour remédier à ce problème, on ajoute des projections des fonctions au potentiel local. Ces projections sont choisies de sorte que les états de valence sont orthogonaux aux états de cœur. Une alternative est d'écrire ces projections comme une somme sur les moments cinétiques avec une projection pour une valeur du nombre quantique l . C'est pour ça il est qualifié de non-local. Le problème avec ce formalisme est qu'il peut générer des états non physiques (ghost). Dans certains cas où le chevauchement entre les états de cœur et les états de valence est important, le PP devient dur. Pour corriger cette situation, on introduit un modèle pour la charge du cœur dans le PP, ça donne une meilleure estimation de densité de charge surtout pour le calcul de l'énergie d'échange et corrélation (Non-Linear Core Corrections). Tous ces modèles sont dits norm-conserving parce que la charge à l'intérieure de la sphère de rayon r_c dans le PP est la même que dans la fonction d'onde du calcul all electron. Dans cette forme du pseudo potentiel les plus populaires sont les PP de Troullier-Martins. Pour alléger plus les calculs, on relaxe cette condition pour gagner plus de degrés de liberté ce qui nous permet de rendre le PP plus doux, c'est l'idée de Vanderbilt avec les ultrasoft pseudopotentials USPP et Blöchl avec les PAW projector augmented plane wave. Dans nos calcul nous avons utilisé des PP de types TroullierMartins générer par le code FHI[8].

II.13. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW

Bien que la méthode des PP-PW (pseudo potentiel planes waves) soit très efficace et utile, elle reste toujours une approximation, en plus si on a besoin de quelques informations près du noyau (le champ hyperfin ou les excitations des niveaux les plus bas), on ne peut pas alors utiliser la méthode PP-PW. C'est pour cette raison qu'on doit parfois mener un calcul dit tout électron (all electrons). Pour cela on aura besoin d'une autre base sur la qu'elle on fera la projection de la fonction d'onde électronique. Il y a eu plusieurs méthodes proposées, mais on s'intéresse ici à la méthode FP-LAPW. L'idée de base a été proposée par Slater. Elle découle naturellement du fait que les électrons des couches internes se comportent comme des électrons

d'atomes isolés. Ils peuvent donc être commodément décrits par des fonctions (orbitales) atomiques. Le potentiel possède donc une symétrie sphérique, et les fonctions d'ondes sont oscillatoires. Loin des noyaux, dans les régions interstitielles, les électrons sont plus au moins libres. Ils sont mieux décrits par des ondes planes. Ainsi, l'espace est divisé en deux régions : des sphères atomiques de rayon R_α centrées sur chaque atome, dites les sphères MT (Muffin-Tin), et l'espace entre ces sphères dit l'espace interstitiel.

On conséquence, la fonction d'onde électronique sera développée dans deux bases différentes selon ces deux régions, à savoir :

1. Des parties radiales et des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères MT
2. Des ondes planes dans la région interstitielle.

C'est pour ça qu'elle est dite la méthode d'ondes planes augmentées (augmented plane wave) APW. La fonction d'onde s'écrit sous la forme:

$$\Psi_G^k(r, E) \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \cdot e^{i(K+G) \cdot r} & r \in II (r > R_\alpha) \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha,k} \cdot u_l^\alpha(r, E) \cdot Y_m^l(\theta, \phi) & r \in I (r < R_\alpha) \end{array} \right\} \quad (\text{II.34})$$

Avec Ω : Le volume de la maille élémentaire.

α : L'indice de l'atome.

u_l^α : La solution radiale de l'équation de Schrödinger pour l'atome libre d'énergie E.

Y_m^α : Les harmoniques sphériques.

$A_{l,m}^{\alpha,k}$: Les coefficients des harmoniques sphériques.

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. Le problème majeur avec cette méthode est la discontinuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Pour résoudre ce problème les coefficients $A_{l,m}$ doivent être développés en fonction des coefficients C_G . Dans ce développement, si la partie radiale u_l s'annule pour une valeur de E, il n'y aura pas de continuité (le problème d'asymptote). Le second problème qui se pose, c'est qu'on doit chercher la fonction d'onde pour chaque valeur E de l'énergie, ce qui rend le temps de calcul très long. Pour surmonter ces problèmes, plusieurs modifications de la méthode ont été proposées. En 1976 Andersen. proposa un autre schème pour améliorer la méthode APW, elle fut citée LAPW (linearized augmented plane

wave). Dans cette méthode, la partie radiale u_l est exprimée par un développement de Taylor autour de E_0 , selon l'expression suivante :

$$u_l^\alpha(r, E) = u_l^\alpha(r, E_0) + (E_0 - E_n^k) \cdot \left. \frac{\partial u_l^\alpha}{\partial E} \right|_{E=E_0} + O(E_0 - E_n^k)^2 \quad (\text{II.35})$$

Les fonctions de base sont alors une combinaison linéaire des fonctions radiales u_l et de leurs

dérivées $u_l = \left. \frac{\partial u_l^\alpha}{\partial E} \right|_{E=E_0}$ par rapport à l'énergie. L'expression de la fonction d'onde prendra la forme suivante :

$$\Psi_G^k(r, E) \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \cdot e^{i(K+G)r} & r \in II (r > R_\alpha) \\ \sum_{l,m} [A_{l,m}^{\alpha,k,G} \cdot u_l^\alpha(r, E) + B_{l,m}^{\alpha,k,G} \cdot u_l^\alpha(r, E)] \cdot Y_m^l(\theta, \phi) & r \in I (r < R_\alpha) \end{array} \right\} \quad (\text{II.36})$$

Pour calculer la fonction d'onde pour une valeur de l (s,p,d,f,..), on adopte le développement linéaire. Pour limiter les fonctions de base pour la partie MT on choisit un critère:

$$l_{\max} = R_{\alpha \min} \cdot G_{\max}. \text{Généralement, on prend } l_{\max} \in [7, 10].$$

Il y a eu plusieurs améliorations sur cette méthode. Dans certains éléments chimiques, les états dits semicore sont délocalisés pour être traités comme des électrons de cœur (qui appartiennent entièrement à la sphère MT), mais l'énergie E_l nécessaire pour leur traitement et déjà utilisée pour les états de valences avec des énergies plus élevées. Par exemple, les deux états 3p et 4p de l'atome de fer. Ce genre de cas pose un problème pour la méthode LAPW, alors pour l'éviter on a le choix de réduire le volume de la sphère MT (twowindows calculations) ou bien d'introduire des orbitales dites locales dans la base l_0 ou LO . [8]

II.14. La théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT)

La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) est une extension de la DFT incluant une perturbation.

Cette théorie est une réponse linéaire de la densité électronique du système à des perturbations (phonons, constantes élastiques...), qui a été développée par Baroni et al.

La linéarisation de la densité électronique donne l'équation suivante :

$$\Delta\rho(r) = 2\text{Re} \sum_i \rho_i \varphi_i^*(r) \Delta\varphi_i(r) \quad (\text{II.37})$$

Avec R la position du noyau.

Soit Δ l'opérateur différence finie qui est déterminé de manière générale pour une grandeur G par :

$$\Delta G_R(r) = \sum_{R_\alpha} \frac{\partial G}{\partial R_\alpha} \Delta R_\alpha \quad (\text{II.38})$$

D'après la théorie des perturbations au premier ordre, la variation $\Delta\varphi_i(r)$ des orbitales de Kohn-Sham est donnée par :

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) - \varepsilon_i \right) \varphi_i(r) = \left(\Delta V_{\text{eff}}(r) - \langle \varphi_i(r) | \Delta V_{\text{eff}}(r) | \varphi_i(r) \rangle \right) \varphi_i(r) \quad (\text{II.39})$$

Cette équation linéaire permet de résoudre de manière auto-cohérente. Avec la correction au premier ordre du potentiel auto-cohérent $V_{\text{eff}}(r)$ qui satisfait l'équation suivante :

$$V_{\text{eff}}(r) = \Delta V_{eN}(r) + \int \frac{\Delta\rho(r')}{|r'-r|} dr' + \Delta\rho(r) \frac{\partial E_{xc}(r)}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.40})$$

Où $V_{eN}(r)$ est le potentiel électron-noyau et $E_{xc}(r)$ est l'énergie d'échange-corrélation.

La variation au premier ordre de la valeur propre de Kohn-Sham est donnée par :

$$\Delta\varepsilon_i = \langle \varphi_i | \Delta V_{\text{eff}} | \varphi_i \rangle \quad (\text{II.41})$$

Toutes les équations du système perturbé sont semblables aux équations de Kohn-Sham du système non perturbé.

On considère un cristal isolé qui contient N atomes par maille élémentaire de vecteur de base $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ et de volume Ω_0 , il existe trois types de perturbations:

1. un déplacement u_m des atomes loin de leur position d'équilibre.
2. une déformation homogène η_j .
3. un champ électrique homogène ε_α avec $\alpha = \{x, y, z\}$.

Les réponses correspondantes à ces trois perturbations sont respectivement :

1. la force F_m .
2. La contrainte σ_j .
3. la polarisation P_α .

Il existe deux techniques pour résoudre le problème de la DFPT, soit en suivant le schéma itératif basé sur les fonctions de Green proposé par Baroni et al, soit en utilisant la technique variationnelle proposée par Gonze.

La DFPT est une théorie bien établie pour l'étude de premier principe de la dynamique des réseaux qui donne accès à l'ensemble des propriétés vibrationnelles et diélectriques des solides[5].

II.15. Les propriétés optiques linéaires

Les propriétés optiques d'un diélectrique représentent la réponse du matériau à une onde électromagnétique, plus précisément le champ électrique de cette dernière. Dans la limite statique, où on travaille avec des fréquences supérieures à ceux des phonons et pas assez importantes pour déclencher des transitions électroniques, cette réponse est une polarisation induite, qu'on la trouve dans l'expression de l'énergie de la polarisation de l'équation suivant :

$$E_{pol} = -\Omega \varepsilon \cdot P \quad (\text{II.42})$$

II.15.1. La fonction diélectrique

La propriété de base et la plus importante dans le calcul d'optique est la fonction diélectrique, qui est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Peut être décrite macroscopiquement une fonction complexe $\varepsilon(k, \omega)$ qui relie le vecteur champ électrique \vec{E} et l'induction électrique \vec{D} dans le solide[15]:

$$\vec{D}(k, \omega) = \varepsilon(k, \omega) \vec{E}(k, \omega) \quad (\text{II.43})$$

$\varepsilon(\omega)$: est la fonction diélectrique complexe

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{II.44})$$

La partie imaginaire ε_2 qui est traduit l'absorption du matériau calculée à partir des probabilités de transitions électroniques entre bandes de valences et bande de conduction (*interband transition*), suivant l'équation suivante[16]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{n,n'} \left| \langle kn | p | kn' \rangle \right|^2 \times f(kn)(1 - f(kn')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (\text{II.45})$$

La partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu calculé par la relation de Kramers-Kronig[17]:

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{II.46})$$

On peut déduire Les autres des propriétés optiques : l'absorption $I(\omega)$, les indices de réfraction $n(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et réflectivité $R(\omega)$

A. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un matériau est habituellement rencontré sous sa forme réelle. Néanmoins, on peut le rencontrer sous sa forme complexe

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{II.47})$$

Avec N l'indice de réfraction complexe, n l'indice de réfraction réel, k le coefficient d'extinction du matériau.

L'indice de réfraction caractérise la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans le matériau et est directement relié à la valeur du diélectrique du matériau par la relation suivante.

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.48})$$

B. Le Coefficient d'Absorption :

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ dépend de la partie imaginaire

$$I(\omega) = \sqrt{2\omega} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right)^{1/2} \quad (\text{II.49})$$

C. La fonction de perte d'énergie (Energy-Loss Fonction)

Cette fonction détermine la perte d'énergie des photons incidents dans les matériaux. Cette fonction est exprimée par la relation :

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (\text{II.50})$$

D. La réflectivité :

Le coefficient de réflexion est un paramètre très important car il caractérise la puissance réfléchie l'interface du solide. Il est en fonction de l'indice de réfraction et est donné par la relation suivante :

$$R(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right)^2 \quad (\text{II.51})$$

II.16. Codes utilisés

II.16.1. Wien2k

Le progiciel WIEN2k permet d'effectuer des calculs électroniques de structure de solides en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est basée sur la méthode du plein potentiel (linéarisé) à onde plane augmentée ((L) APW) + orbites locales (lo), l'un des schémas les plus précis pour le calcul de la structure des bandes. WIEN2k est un schéma entièrement électronique incluant des effets relativistes et possède de nombreuses caractéristiques. Il a été licencié par plus de 3100 groupes d'utilisateurs et compte environ 12000 citations sur Google scholar[18].

II.16.2. ABINIT

ABINIT est un package dont le programme principal permet de trouver l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique des systèmes constitués d'électrons et de noyaux (molécules et solides périodiques) au sein de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant des pseudopotentiels et une base planewave ou ondelette. ABINIT inclut également des options pour optimiser la géométrie en fonction des forces et des contraintes DFT, ou pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire en utilisant ces forces, ou pour générer des matrices dynamiques, des charges effectives nées, des tenseurs diélectriques, basées sur la théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité et bien d'autres propriétés. En plus du code ABINIT principal, différents programmes utilitaires sont fournis[19]

II.17. Références

1. Nawel, C., *Étude ab initio des propriétés physiques de supraconducteur de la famille $BaAs_2M_2$* , in UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT2015/2016.
2. Handy, N.C. and A.M. Lee, *The adiabatic approximation*. Chemical physics letters, 1996. 252(5-6): p. 425-430.
3. NOUI, S., *ETUDE AB-INITIO DES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DES COMPOSES $NaZnX$ ($X=P, As$ et Sb)*, in Département de Physique2012, Université El Hadj Lakhdar Batna.
4. Hartree, D.R. *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*. 1928. Cambridge University Press.
5. Nawal, B., *Etude de premier principe des propriétés électroniques, magnétiques, dynamiques et thermodynamiques des super-réseaux de type $(VN)_1/(InN)_1$ et $(CrN)_1/(GaN)_1$* , in Université Oran2016/2017.
6. Thomas, L.H. *The calculation of atomic fields*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1927. Cambridge University Press.
7. Fermi, E., *Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome*. Rend. Accad. Naz. Lincei, 1927. 6(602-607): p. 32.
8. Brahim, L., *CALCUL ab-initio DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE QUELQUES NOUVEAUX MATERIAUX POTENTIELS POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE QUADRATIQUE*, in DEPARTEMENT DE PHYSIQUE2015 UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM.
9. Kohn, W., *Sham*, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965); *LJ Sham and W. Kohn*. Phys. Rev. B, 1966. 145: p. 561.
10. LABIDI, M., *Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires*, in UNIVERSITE BADJI MOKHTAR2011.
11. Dirac, P.A. *Note on exchange phenomena in the Thomas atom*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1930. Cambridge University Press.
12. Slater, J.C., *A simplification of the Hartree-Fock method*. Physical review, 1951. 81(3): p. 385.
13. Fakhreddine, K., *Simulation par les calculs de premiers principes " ab initio" des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des pérovskites $ATiO_3$ ($A=Ba, Sr, Pb$)*, in Département: Sciences de la Matière2015/2016, UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT.
14. AMEL, S., *Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type $ABCO_6$* , in DEPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS 2017, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM.
15. Godby, R.W., M. Schlüter, and L.J. Sham, *Quasiparticle energies in GaAs and AlAs*. Physical Review B, 1987. 35(8): p. 4170-4171.
16. Smith, N.V., *Photoelectron energy spectra and the band structures of the noble metals*. Physical Review B, 1971. 3(6): p. 1862.
17. Ehrenreich, H. and H. Philipp, *Optical properties of Ag and Cu*. Physical review, 1962. 128(4): p. 1622.
18. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
19. Pouillon, Y. *What is Abinit*. 2014 2014/06/02; Available from: https://wiki.abinit.org/doku.php#dokuwiki_top.

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons et nous discutons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques et optiques de composé $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant deux méthodes des ondes planes la première c'est la méthode (FP-LAPW) [1] implémenté dans le code Wien2K [2].

Le code permet de calculer les propriétés structurales (paramètre du réseau à l'équilibre, module de compressibilité et sa dérivée), ensuite on a étudié leurs propriétés électroniques (les structures de bande, les densités d'états totales et partielles et densité électronique), les propriétés optiques. La deuxième méthode (P-LAPW) implémentée dans le code ABINIT, pour déterminer les propriétés élastique.

III.2. Détails de calcul

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, Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) de Wu et Cohen [3] Etant donné que la GGA sous-estime les gaps d'énergie, nous avons utilisé pour le calcul des propriétés électroniques, deux approximations, celle (WC-GGA) [3] et Tran et Blaha (mBJ) [4], Cette dernière approche notée (mBJ) fournit les meilleurs gaps.

Dans cette méthode 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 autour des sites atomiques et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans ce travail les ondes planes sont limitées à $\text{RMT} \times K_{\text{max}} = 7$ (ou RMT est le plus petit rayon des sphères MT et K_{max} est le maximum du vecteur d'onde K). Pour l'intégration on a utilisé une maille de $10 \times 10 \times 8$ points-k dans la première zone de Brillouin. Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin (RMT) sont 2, 2, 1.8 et 1.5 Bohr pour Bi, K, Ti et O, respectivement (la phase cubique). Et 1.9, 1.9, 1.9 et 1.4 pour Bi, K, Ti et O, respectivement (la phase tétragonale). Dans le composé $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ La configuration électronique de chaque élément est:

$$\text{Bi} : [\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3, \text{K} : [\text{Ar}]4s^1, \text{Ti} : [\text{Ar}]3d^24s^2, \text{O} : [\text{He}]2s^22p^4.$$

III.3. Structure cristallographique

Le matériau $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ se cristallise dans les conditions ambiantes (température et pression) dans la structure tétragonale avec le groupe d'espace $P 4/mmm$ (classé 123 dans le tableau international de la cristallographie). Et la structure cubique avec le groupe d'espace $Pm-3m$ (classé 221 dans le tableau international de la cristallographie).

La cellule unitaire BKT cubique et tétragonale initiale est obtenue à partir des données expérimentales sur les paramètres structuraux[5][6] avec un nombre d'atome par maille 10 et 15 pour le tétragonal et cubique ,respectivement , en tant que système modelé nous remplacent un atome de Bi par K dans le système cellule de formule (1 1 2) a 20 atome pour le tétragonal et 25 pour la phase cubique.

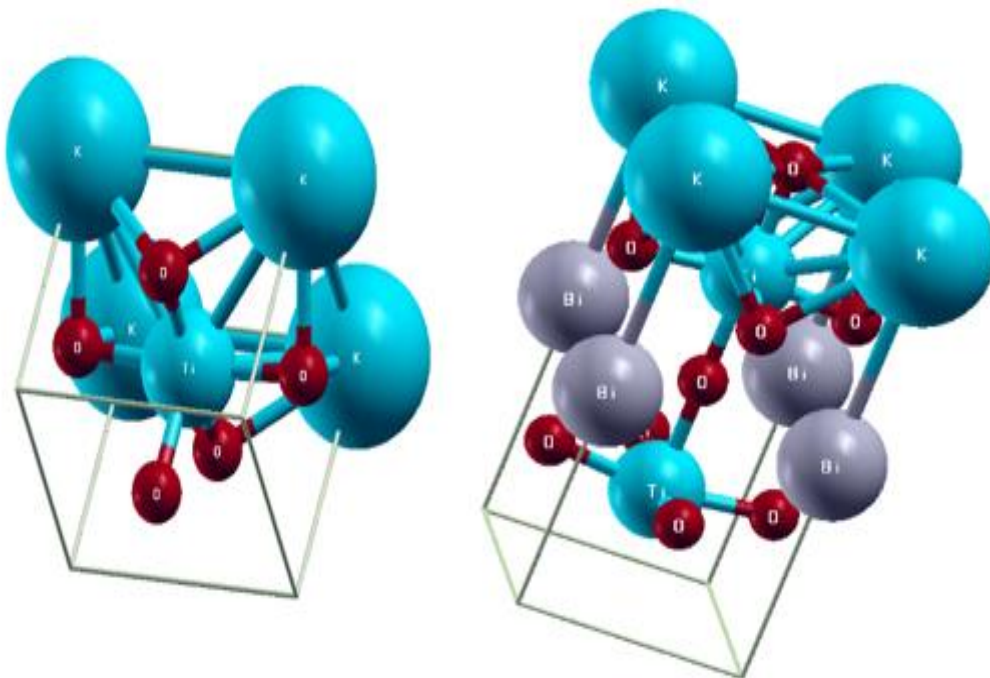


Figure III.1 : (a)La cellule unitaire BKT tétragonal (b) le système cellule de formule (1 1 2) de BKT tétragonal

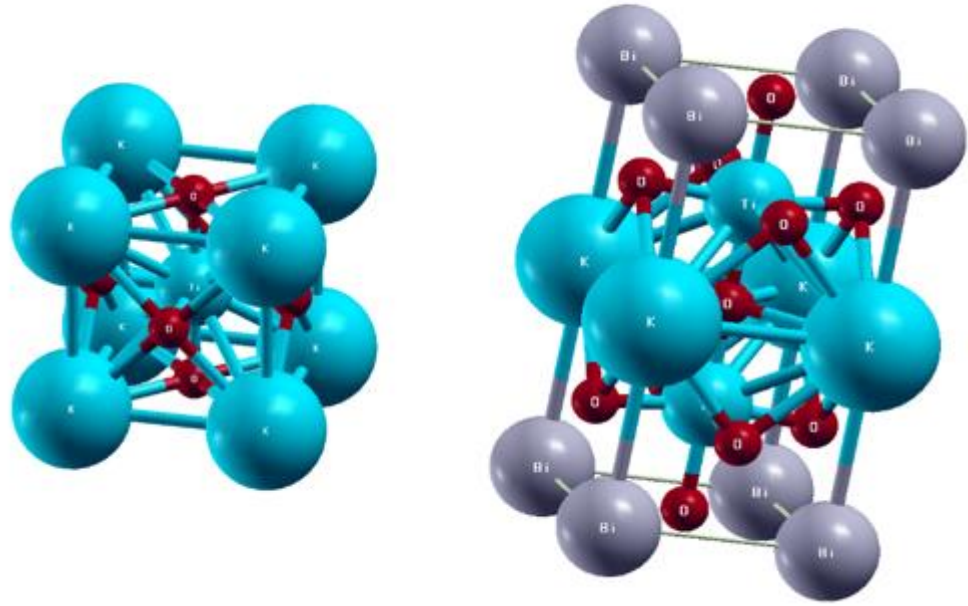


Figure III.2: (a) La cellule unitaire BKT Cubique (b) le système cellule de formule (1 1 2) de BKT Cubique

III.3.1. Propriétés structurales

L'énergie totale a été calculée en fonction du volume dans le but de déterminer, à l'équilibre, les propriétés structurales tels que le paramètre du réseau et le module de compressibilité B et sa dérivé. L'optimisation s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction de volume pour la phase cubique.

Tandis que la phase tétragonal l'optimisation s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction de deux variables « c/a » et « V » et en procédant de la manière suivante :

- En premier lieu, l'optimisation s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction de volume pour obtenir le $(V)_{\text{eq}}$ et gardé le C/a constante.
- En deuxième lieu, on a utilisé le volume d'équilibre et on a optimisé le rapport (c/a) pour obtenir le $(c/a)_{\text{eq}}$.

Les courbes obtenue sont été ajustées par l'équation d'état de Birch-Murnaghan[7].

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

B : est le module de compressibilité.

B' : est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

V : volume de la maille.

E : énergie totale. E_0, V_0 , (L'énergie et le volume d'équilibre).

Le module de compressibilité B est déterminé par la courbure de la fonction (V) au minimum V_0 :

$$B_0 = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (\text{III.2})$$

La dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_{p=0} \quad (\text{III.3})$$

La Figure (III.3) représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé BKT pour les deux phases cubique et tétragonal:

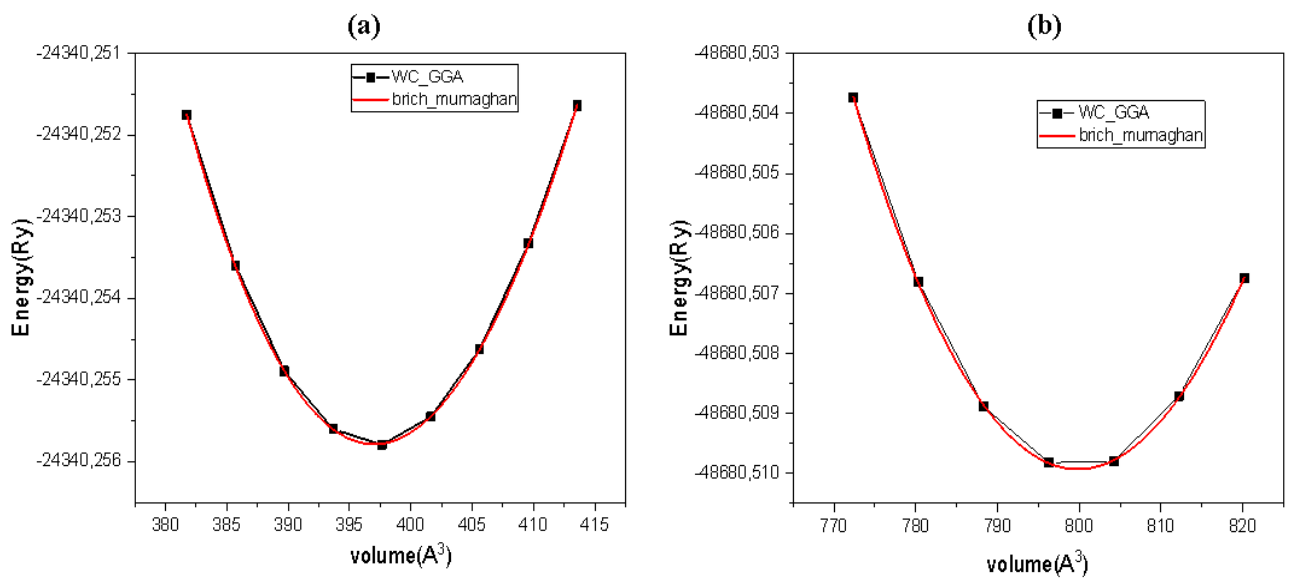


Figure III.3 : variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé BKT avec l'approximation WC-GGA- la phase cubique (a) la phase tétragonal (b)

Nos valeurs calculées avec WC-GGA les constantes du réseau à l'équilibre, du module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 , sont reportées dans le tableau(III.1).

-Nous remarquons la très bonne concordance de nos résultats avec les expérimentales pour le paramètre de réseau a (BKT cubique) avec une sous-estimation d'ordre 0.70%.et pour la phase (BKT tétragonal) les paramétré de réseau a et c sont sous-estime par rapport l'expérimentale avec une erreur ordre de 0.603 % et 2.83 %.

Tableau III.1 : Paramètre du réseau et le volume «a», «c», le module de compressibilité B, son dérivé B'.

phase		a (Å)	$\Delta a / a$ (%)	C (Å)	$\Delta c / c$ (%)	B	B'
Cubique	WC_GGA	3.92	0.70	-	-	189,86	4,07
	Exp[5]	3.95	-	-	-	-	-
Tétragonal	WC_GGA	3.91	0,60	3,84	0,28	186,76	2,305
	Exp[6]	3.93	-	3.96	-	-	-

III.3.2. 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 ainsi que de préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur). Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités de charges et les densités d'états.

III.3.2.1. Structure de bandes

Nous avons calculé la structure de bandes de composé BKT pour les deux phases cubique et tétragonal le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (Figure III.4) à l'aide des deux approximations la WC_GGA et TB-mBJ

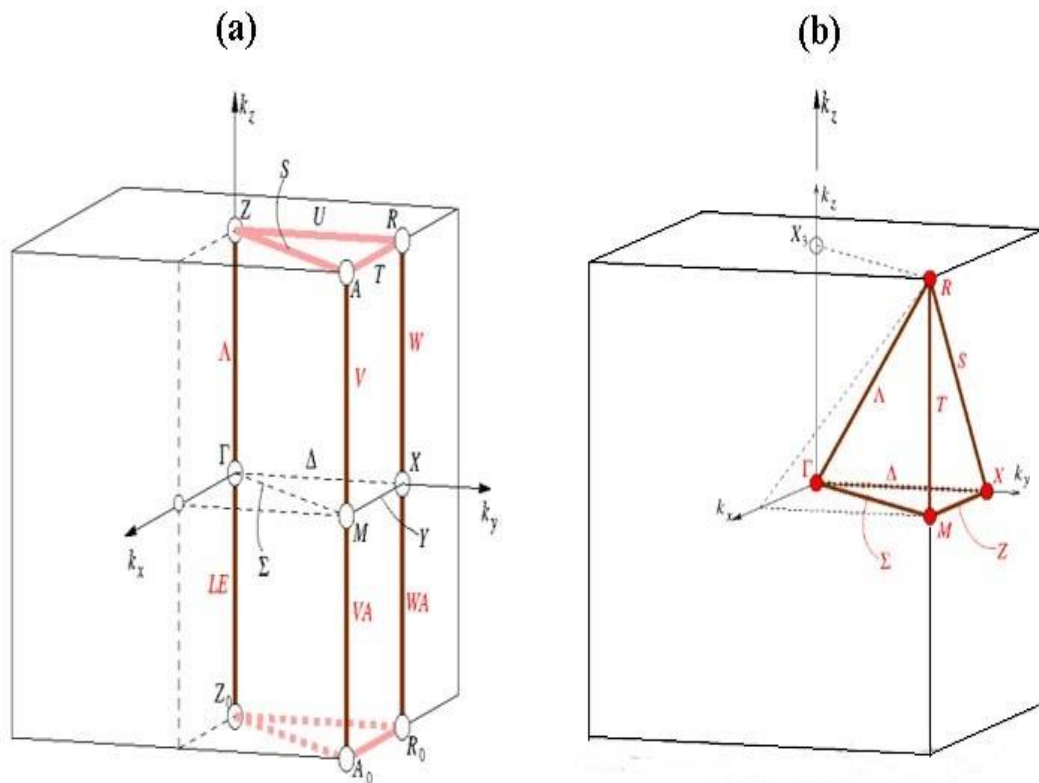


Figure III.4:Représentation graphique de la première Zone de Brillouin(a) la phase cubique, (b) la phase tétragonale

Sont représentés sur la Figure (III.5,III.6, III.7, III.8) le comportement global des structures de bandes calculées en utilisant ces deux fonctionnels d'échanges et de corrélation est similaire, sauf pour les valeurs de leurs gaps, qui sont plus élevés dans TB-mBJ. L'approximation mBJ améliore généralement la structure de bande électronique, mais améliore en particulier la largeur de bande. Il en résulte en général le potentiel TB_mBJ qui provoque un déplacement rigide de bandes de conduction vers une énergie supérieure avec de petites différences dans la dispersion de certaines régions de la zone de Brillouin.

Nos résultats concernant les gaps d'énergie sont regroupés dans le tableau (III.2) comparés avec les calculs théoriques disponibles. On constate que le maximum de bandes de valence se trouve au point M tandis que le minimum de bandes de conduction se trouve au point Γ , et par conséquent le composé BKT possède un gap indirect (M- Γ). Sa valeur énergétique a été calculée à l'aide des deux approximations la WC_GGA et TB-mBJ, elle vaut respectivement 1.95 eV et 2.83eV pour BKT(cubique) et 1.54 eV et 2.41eV pour BKT (tétragonal)

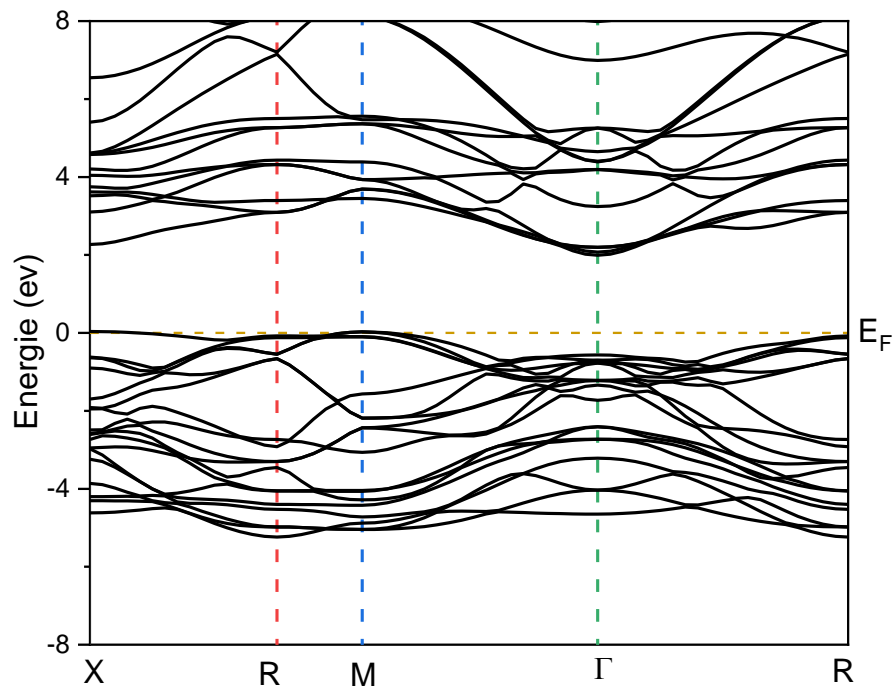


Figure III.5 : Structure de bande du composé BKT (cubique) en utilisant WC_GGA

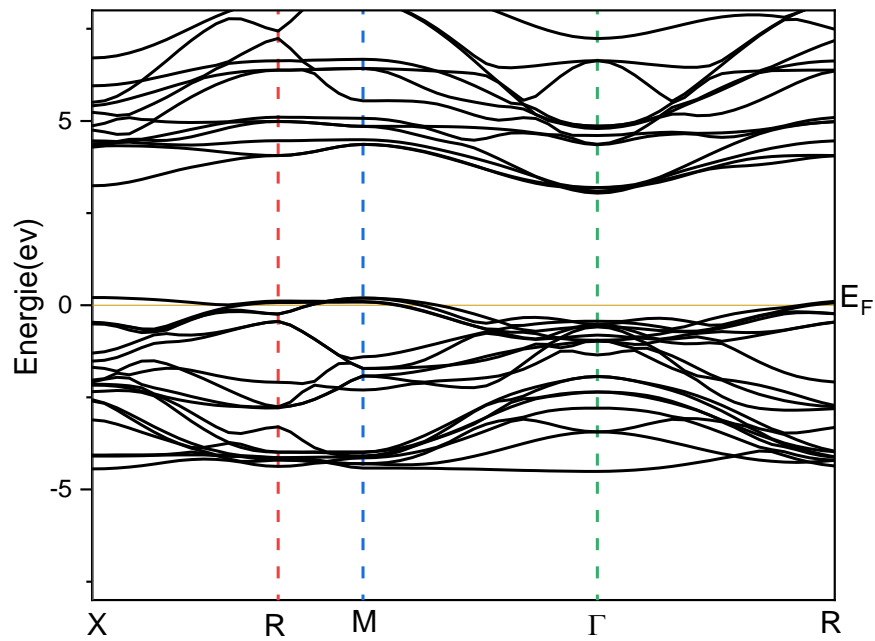


Figure III.6: Structure de bande du composé BKT (cubique) en utilisant TB-mBJ

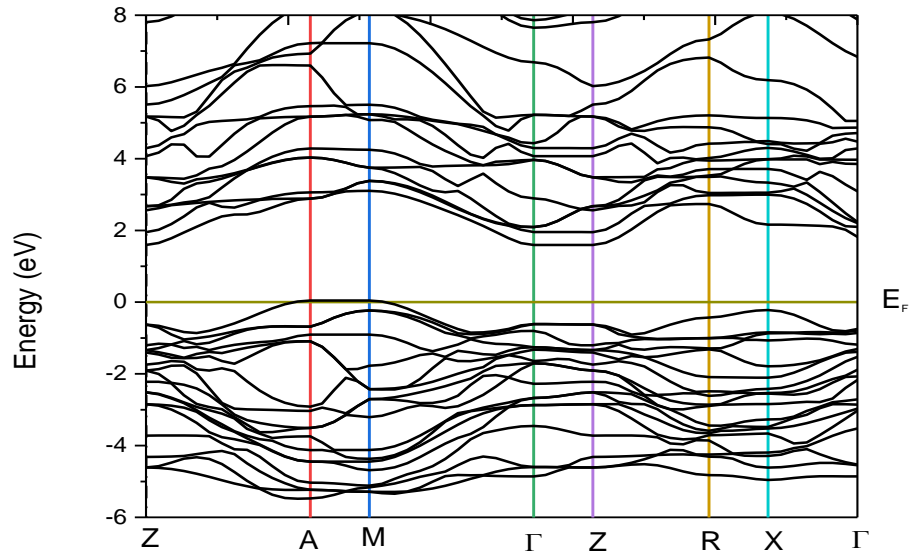


Figure III.7 : Structure de bande du composé BKT(Tétragonal) en utilisant WC_GGA

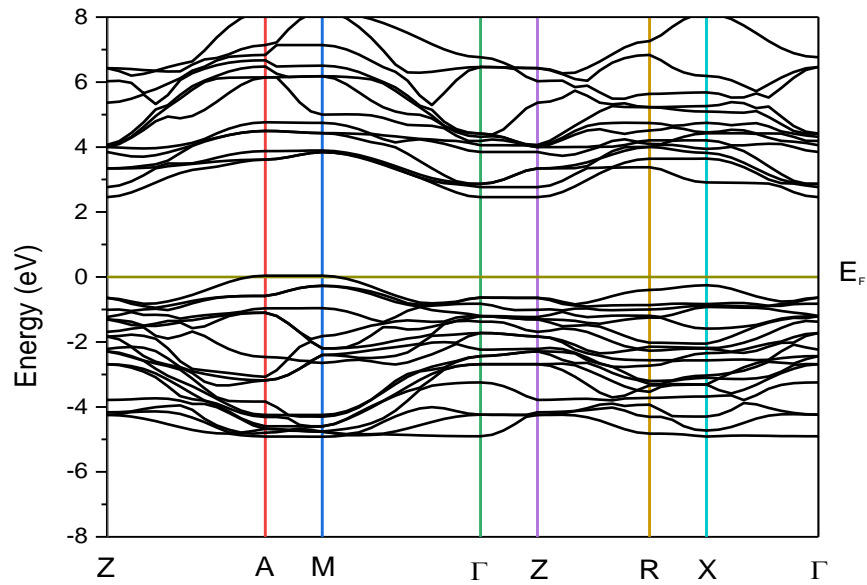


Figure III.8: Structure de bande du composé BKT (Tétragonal) en utilisant TB-mBJ

Tableau III.2 : Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour BKT

		Tétragonal (eV)	Cubique (eV)
Notre calcul	WC_GGA	1.54(M_Γ) 2.2 (Γ - Γ)	1.95(X_Γ) 2.23 (X-X)
	TB-mBJ	2.41 (M_Γ) 3.09 (Γ - Γ)	2.83(X_Γ) 3.03 (X-X)
Autre calculs	VASP[8](PBE_GGA)	2.1 (Γ - Γ) [9]	- -
Expérimental		3.31 [9]	-
DX/X %		6.6 %	-

On remarque que, La structure de bande BKT tétragonal calculées par l'approximation TB-mBJ possèdent un gap direct (Γ - Γ) de valeur 3.09 (eV) C'est valeurs trouvées sont en accord rapport à l'expérimental 3.31 (eV) avec une erreur d'environ 6.6 % à température ambiante[9] Notre résultat c'est mieux que la rapportées dans la référence[8]

III.3.2.2. Densités d'états totale et partielles (DOS)

Dans le but d'identifier avec précision les états formant chaque bande nous avons tracé les densités d'états totale et partielles (DOS), les résultats sont représentés sur les Figures (III.9,III.10,III.11,III.12) pour le composé BKT (cubique et tétragonal).

Nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de composé BKT (cubique et tétragonal) en utilisant le paramètre de maille optimisé lors des calculs des propriétés structurales et à l'aide des approximations WC_GGA et TB-mBJ lorsque on compare entre les deux approches on distingue que les états partielles K et Ti dans la TB-mBJ est peu dense que la WC_GGA.

Les densités d'états totales(DOS) et partielles (PDOS) du BKT (cubique et tétragonal), en fonction de l'énergie en eV, sont représentées dans les Figures (III.9,III.10,III.11 ,III.12) Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

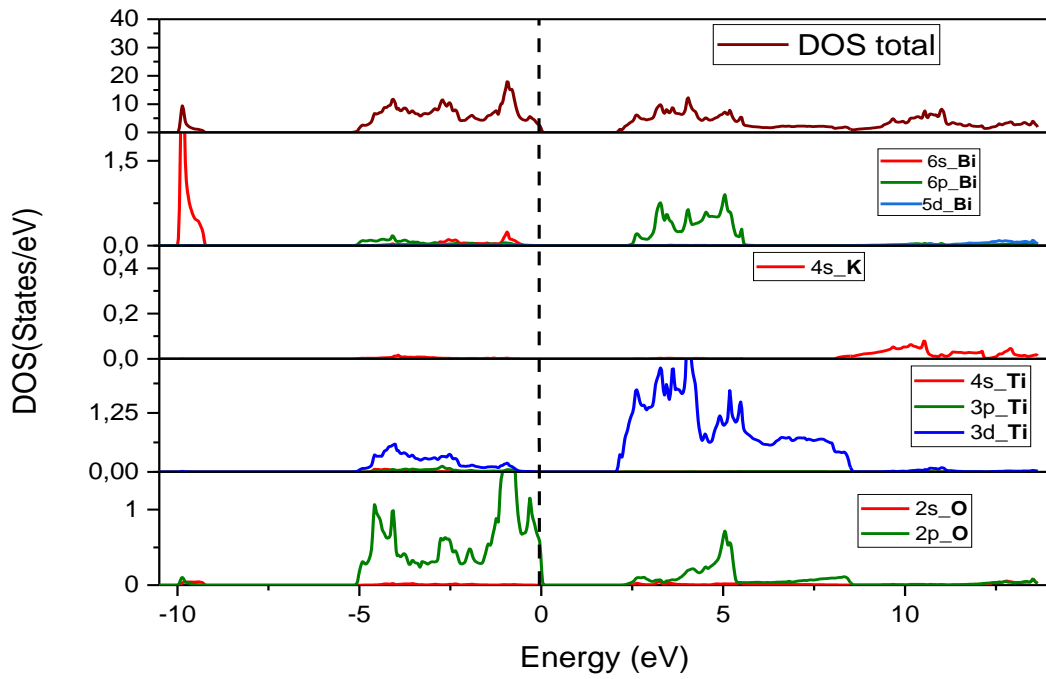


Figure III.9: Les densités des états totale et partielles de BKT (phase cubique) WC_GGA

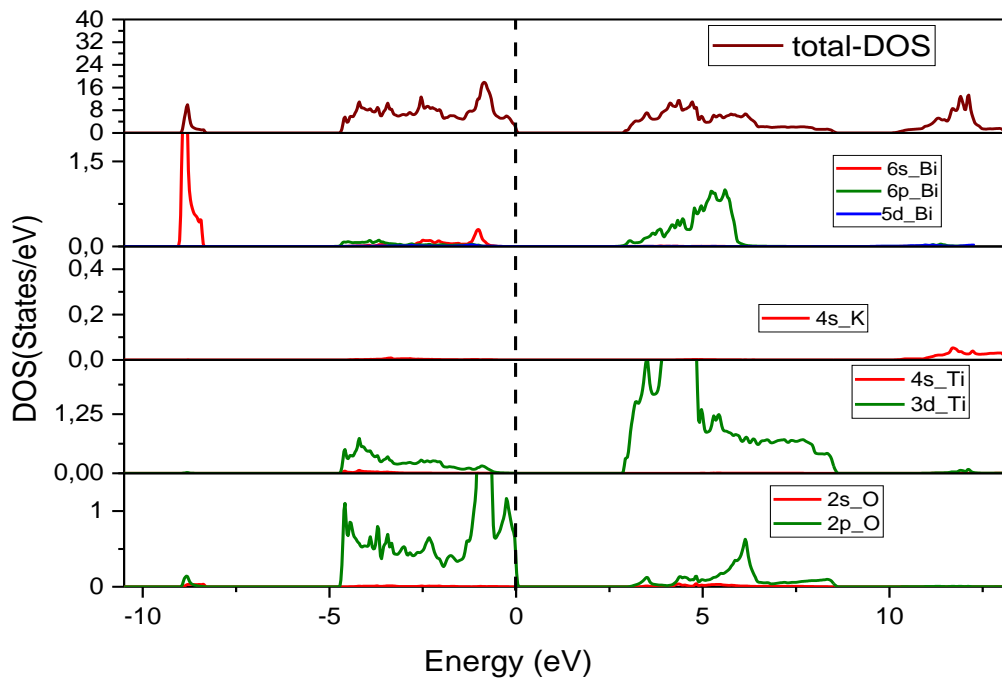


Figure III.10: Les densités des états totale et partielles de BKT (phase cubique) TB-mBJ

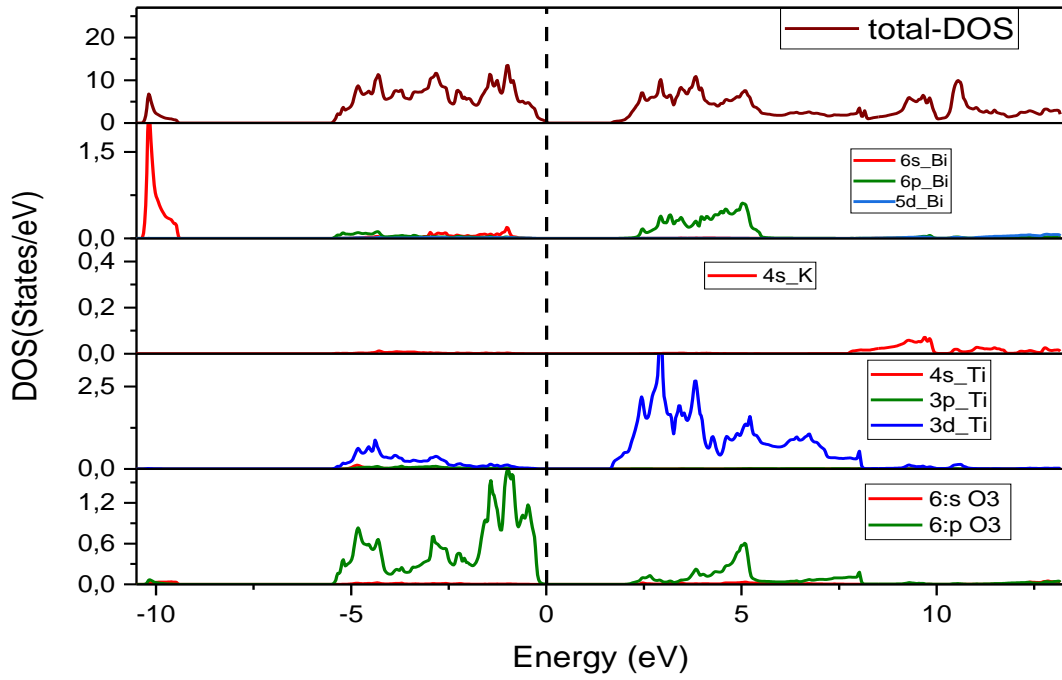


Figure III.11: Les densités des états totale et partielles de BKT (phase tétragonal) WC_GGA

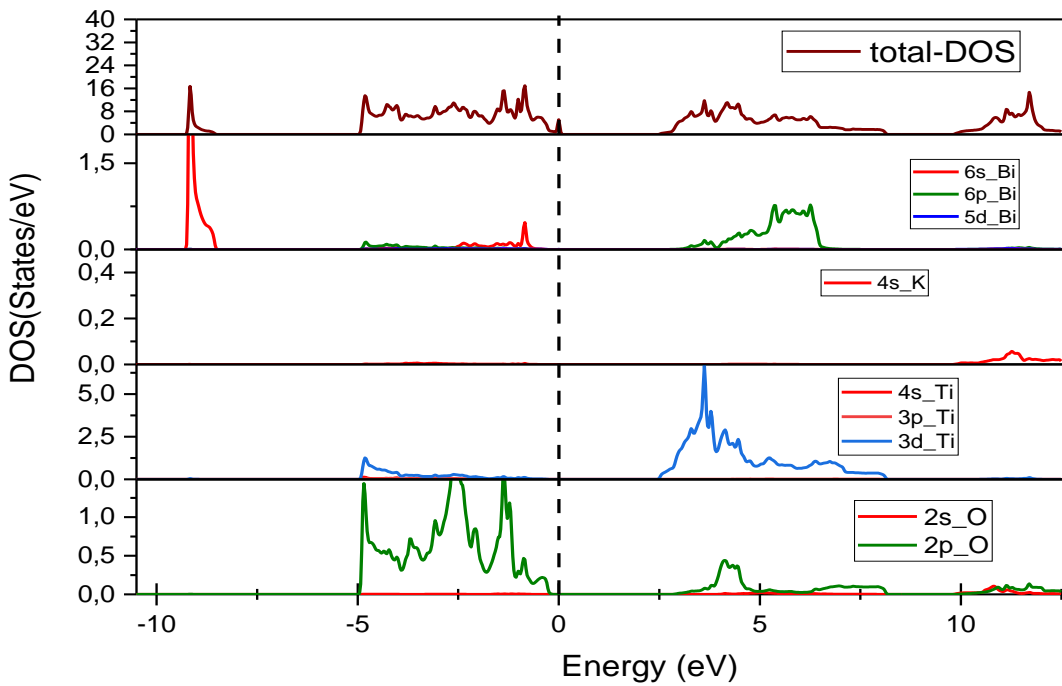


Figure III.12: Les densités des états totale et partielles de BKT (phase tétragonal) TB-mBJ

En analysant la densité des états totale et partielles de BKT pour les deux phases tétragonale et cubique, on peut remarquer que les états de valences sont divisés en trois régions et les états de conduction sont divisés en deux régions.

➤ Les états de valences :

- La 1ère région : dans Cette région les états s de Bi sont localisés dans l'intervalle [-9.25-8.34] eV.
- La 2ème région de l'intervalle [-5.5,-2] eV: est composés par les états 3d de Ti et 2p de O, cette ces états sont responsables de la liaison covalente entre Ti et O et le faible caractère covalente de la liaison Bi-O
- La 3ème région de l'intervalle [-2, 0] eV au voisinage de niveau de fermi l'interaction entre les atomes faibles d'oxygène

➤ Les états de conduction :

- La 1ère région de l'intervalle [2, 8] eV se constitue essentiellement des états 3d de Ti et partiellement des états 2p du O et les états 6p de Bi.
- La 2ème région de l'intervalle [8, 12.5] eV il ya une faible contribution d'états 2p du O et des états 4s de K.

III.3.2.3. La densité de charge électronique

La densité de charge fournit les informations sur le transfert de charges et par conséquent sur la nature ionique ou covalente des liaisons. Elle est présentée dans un plan ou bien selon une direction.

Ainsi, pour étudier la nature du caractère des liaisons de composé BKT, nous avons calculé la densité des charges totale sous forme de contour iso-énergétique en utilisant les approximations WC-GGA, et TB-mBJ avec le plane [001]. Nous observons similitudes entre les résultats obtenus pour les deux phases cubique et tétragonal, ce dernier possède une légère déviation de contour le la liaison K-O par apport TB-mBJ nous avons représenté les résultats (voir l4a Figure III.13).

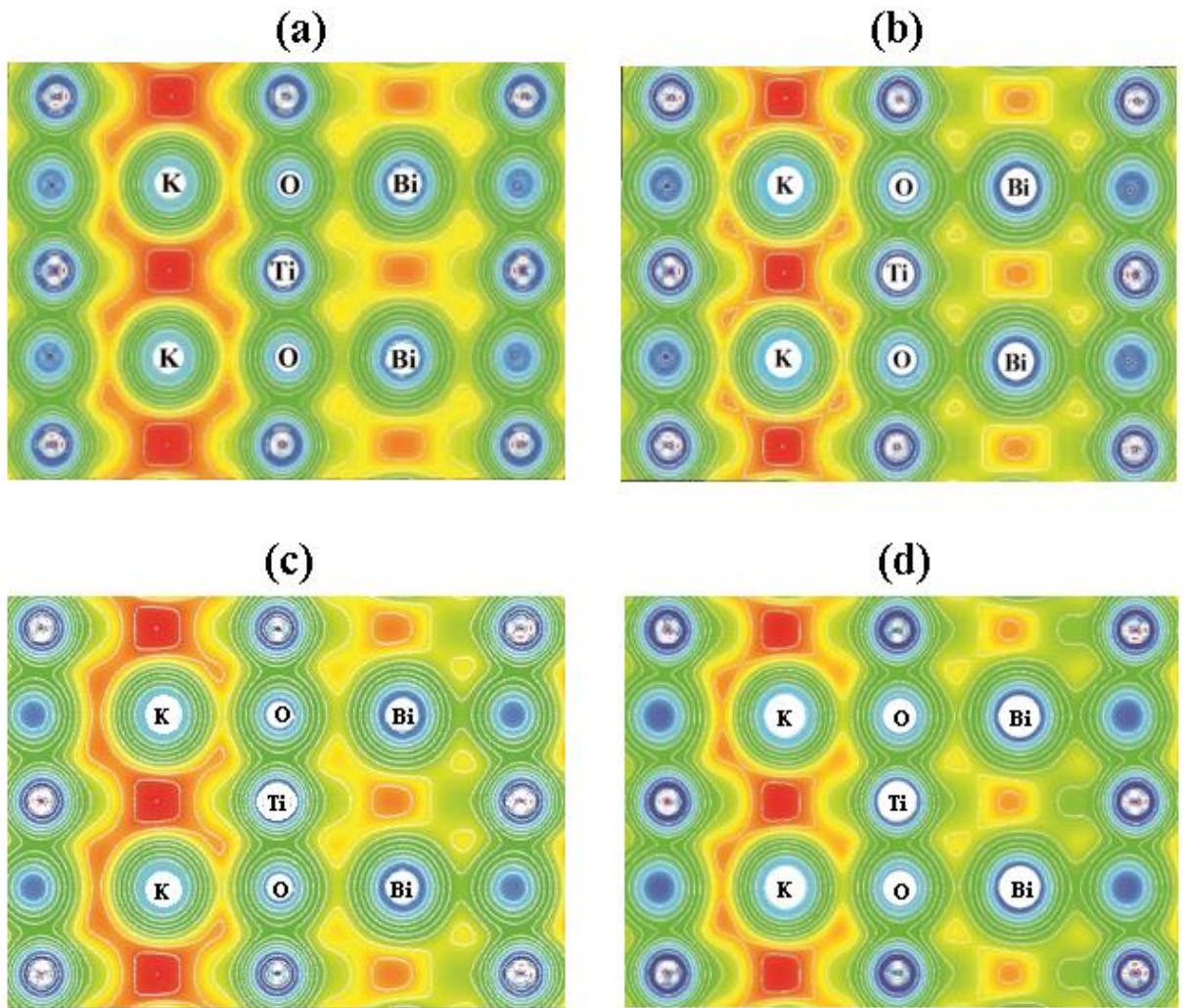


Figure III.13 : Densités de charge du BKT (phase cubique) WC_GGA (a) et TB-mBJ (b)
 Densités de charge du BKT (phase tétragonal) WC_GGA (c) et TB-mBJ (d).

Il est évident qu'il existe une hybridation entre l'atome O avec l'atome Ti, et ainsi le transfert de charge indiquant le caractère plus covalent de la liaison chimiques Ti-O.

- Cependant, la répartition quasi sphérique des électrons autour l'atome K et O confirme le caractère plus ionique de cette liaison entre ces deux atomes. la répartition quasi sphérique des électrons autour l'atome Bi et O présente double caractère mais plus ionique de cette liaison. les résultats sont accord avec l'analyse de DOS.

III.3.3. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, telles que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. Ces propriétés dues à l'interaction d'un solide avec une onde électromagnétique de fréquence variable.

Avant d'exposer nos résultats avec la méthode FP-LAPW il faut juste remarquer que le calcul des propriétés optiques doit se faire avec un maillage plus dense que celui utilisé pour le calcul des propriétés structurales et électroniques, alors on a utilisé un nombre de 168 points k dans la première zone de Brillouin.

En générale les résultats de l'évolution de la fonction diélectrique (parties réelles et imaginaires) de composé BKT cubique ou BKT tétragonale par les deux approches GGA-WC et TB-mBJ. Si on compare les résultats obtenus par les deux approches sont similaires c'est-à-dire on presque les même points critique avec un léger décalage par rapport à la méthode TB-mBJ pour la phase tétragonal. Par contre la phase cubique ne possède pas les mêmes points critiques. Malheureusement, à notre connaissance il n'existe pas encore de valeurs expérimentales avec lesquelles on peut comparer. Pour cela la méthode TB-mBJ est considérée proche de l'expérimentale

Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique sont représentées sur la Figure (III.14) pour BKT cubique :a) WC-GGA, b) TB-mBJ et la Figure (III.15) pour BKT tétragonale :a) WC-GGA, b) TB-mBJ.

Notre analyse de la partie imaginaire de la fonction diélectrique montre que, l'énergie de seuil (les premiers points critiques) de la fonction diélectrique au point 2.92 eV et 2.52 eV pour le BKT cubique le BKT tétragonale Respectivement. Ce point est l'énergie (x^v-x^c) et (G^v-G^c) qui donne le seuil des transitions optiques direct entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction.

Pour le BKT cubique et tétragonale la partie imaginaire de la fonction diélectrique presque nul dans intervalle [0 eV, 2.92 eV] et [0 eV, 2.52 eV], au-delà ces points, la courbe croit rapidement jusqu'à 5.21 eV et 4.96 eV (pic principale présente l'absorption maximale) respectivement, et au-delà de ce point, la courbe décroît jusqu'à atteindre une valeur minimal (presque nul) environ 10.81 eV pour les deux composé.

Une petite analyse des pics et des points critiques contribuant à la fonction diélectrique, Les pics dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique correspondent aux transitions électroniques entre bandes de valences et les bandes de conduction ;

- **Pour la phase cubique**

On peut remarquer cinq pics majeurs notés A (5,1) eV, B (5,9) eV, C(6,73) eV, D (7 ,41) eV et E(12,17) eV. On peut les associer aux transitions électroniques suivantes dans la direction XX : le pique A et le pique B correspondent aux transitions entre les états O-2p(BV) et les états Ti-3d (BC), les deux pics suivants C et D correspondent aux transitions entre les états O-2p (BV) vers Bi-6p (BC) et enfin le dernier pique E est due aux transitions entre les états O-2p (BV) et les états K-4s (BC).

- **Pour la phase tétragonale**

On peut remarquer six pics majeurs notés A (4.04, 5.07) eV, B (5.59, 5.76) eV, C (6.17 ,6.45) eV, D (6.88, 7.21) eV et E (8.17, 8.55) eV F (12.06, 12.47) eV. On peut les associer aux transitions électroniques suivantes dans les deux direction XX, ZZ : le pique A et le pique B correspondent aux transitions entre les états O-2p(BV) et les états Ti-3d (BC), les deux pics suivants C et D correspondent aux transitions entre les états O-2p (BV) vers Bi-6p (BC), le pique E est due aux transitions entre les états O-2p (BV) et les états Ti-3d (BC) et enfin le point F correspondent aux transitions entre les O-2p (BV) et les états K-4s (BC).

Il faut remarquer qu'un pique n'est pas le résultat d'un seul genre de transitions électroniques, mais il peut être le résultat de plusieurs transitions directes et indirectes avec le même niveau énergétique.

Les valeurs calculées du constant diélectrique statique la quantité la plus importante sont 5.07 et 4.93 pour BKT cubique et tétragonale qui nous permet de calculer l'indice de réfraction à la limite statique, Les résultats obtenus respectivement sont rapportés au tableau III.3. Ce dernier est situé dans l'intervalle d'énergie [5 ,91-11,49], [11,76-13,40] eV pour BKT cubique (partie réelle figure (III.14), et dans l'intervalle d'énergie [6,73-13,4] eV pour BKT tétragonale (partie réelle figure(III.15). Dans ces intervalles La partie réelle de la fonction diélectrique est négative.

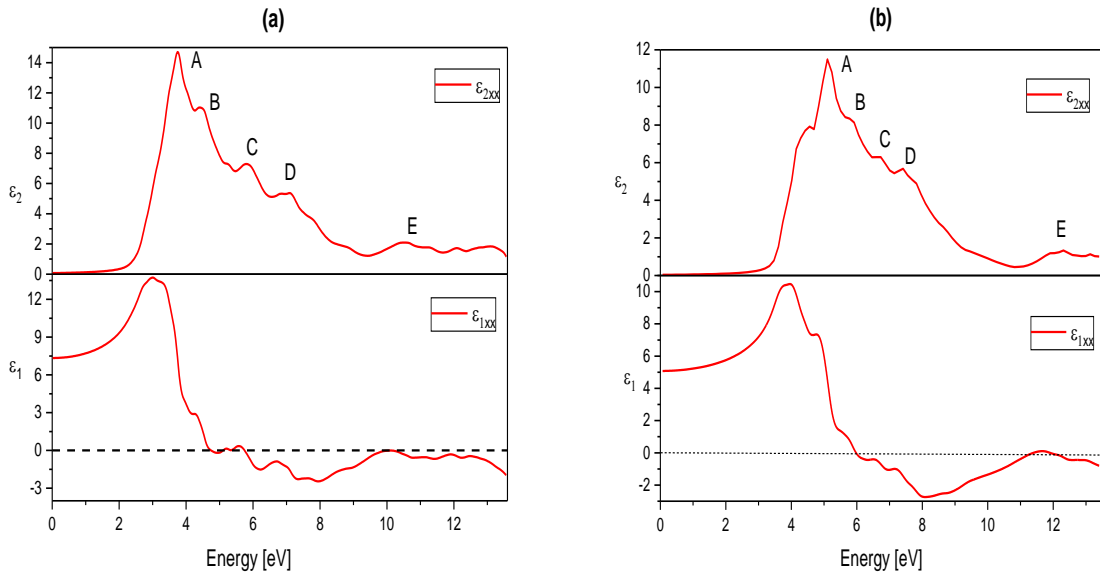


Figure III.14: La Partie réel et Imaginaire de la fonction diélectrique de BKT cubique :a) WC-GGA, b) TB-mBJ

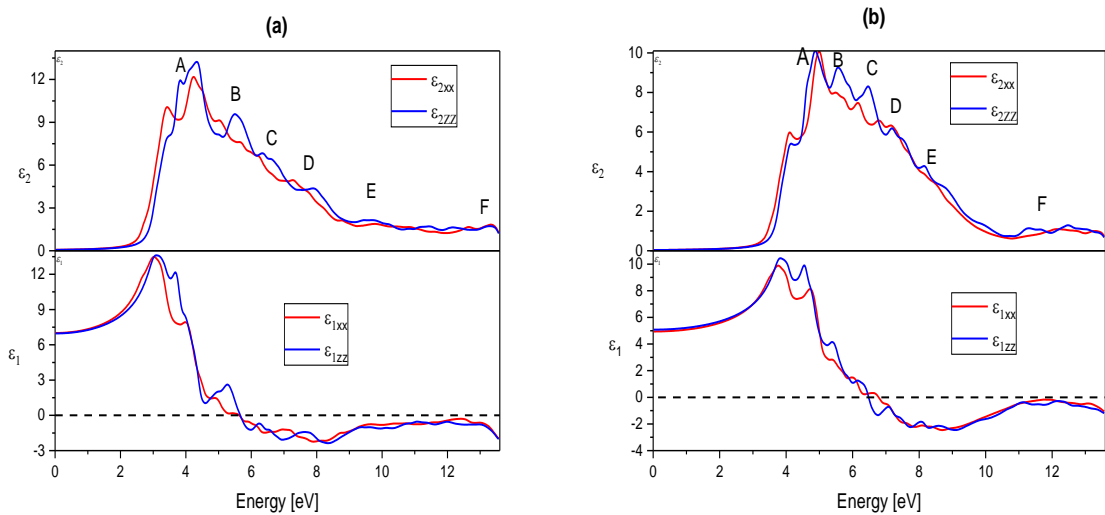


Figure III.15: La Partie réel et Imaginaire de la fonction diélectrique de de BKT tétragonale :a) WC-GGA, b) TB-mBJ

Les courbes de dispersion des propriétés optiques la réflectivité $R(\omega)$, l'absorption $I(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et les indices de réfraction $n(\omega)$ présentées dans Figure (III.16) et Figure (III.17) pour la phase cubique et tétragonale.

Les résultats obtenus pour les indices de réfraction avec les deux méthodes pour les deux composés sont rapportés au tableau (III.3).

Tableau III.3 : Le constant diélectrique statique $\epsilon(0)$, et l'indice de réfraction $n(0)$ des composés BKT dans la phase cubique et des indices de réfraction ordinaire n_o et extraordinaire n_e pour la phase tétragonale

Composé	Résultats		$\epsilon(0)$	$n(0)$
Cubique	WC-GGA		7.34	2.7
	TB_mbj		5.07	2.25
Tétragonale	WC-GGA	n_o	6.95	2.63
		n_e	6.98	2.64
	TB-mBJ	n_o	4.93	2.22
		n_e	5.05	2.24

Suivant le graphe de l'indice de réfraction ordinaire n_o et extraordinaire n_e en fonction de l'énergie du photon incident, notre matériau (BKT tétragonale) possède une biréfringence ($n_o - n_e < 0$) n'est pas divergeons d'ordre 0.002.

Pour les autres propriétés on remarque un pique principale dans le graphe de $L(\omega)$ Pour la phase cubique le pique situe à 9.60 eV (11,23eV) pour l'approximation WC-GGA et le potentielle TB-mBJ, Tandis que la phase tétragonale le pique situe pour les deux composante XX, ZZ à 12,04 eV (11,90eV) et 11,49 eV (12,04eV) pour l'approximation WC-GGA et le potentielle TB-mBJ respectivement, qui correspond à la fréquence plasma ω_p . A ces fréquences, la réflectivité $R(\omega)$ subit une forte diminution.

Les spectres d'absorption sont montrés le seuil d'absorption qui institue dans le tableau III.4 par les deux approche Ces seuils représentent la transition des électrons du maximum de la bande de valence cela est connu sous le nom du seuil d'absorption fondamentale qui sont proche a le gap électronique. Pour BKT cubique est absorbent à partir de la région visible par l'approximation WC-GGA tandis que le potentielle TB-mBJ dont la région proche ultraviolet, Pour BKT tétragonale l'absorption est située dans la région visible entre violet et bleu par WC-GGA tandis que par la TB-mBJ il est absorbé dans la région ultraviolet UV-A.

Tableau III.4 : Les seuils d'absorptions et longueurs d'ondes des composés BKT dans la phase cubique et tétragonale dans l'approximation WC-GGA et TB-mBJ

Composé			seuil d'absorption (eV)	longueurs d'ondes (nm)
Cubique	WC-GGA		2.38	521
	TB-mBJ		3.19	389
Tétragonal	WC-GGA	XX	2.78	446
		ZZ	2.92	425
	TB-mBJ	XX	3.46	358
		ZZ	3.60	344

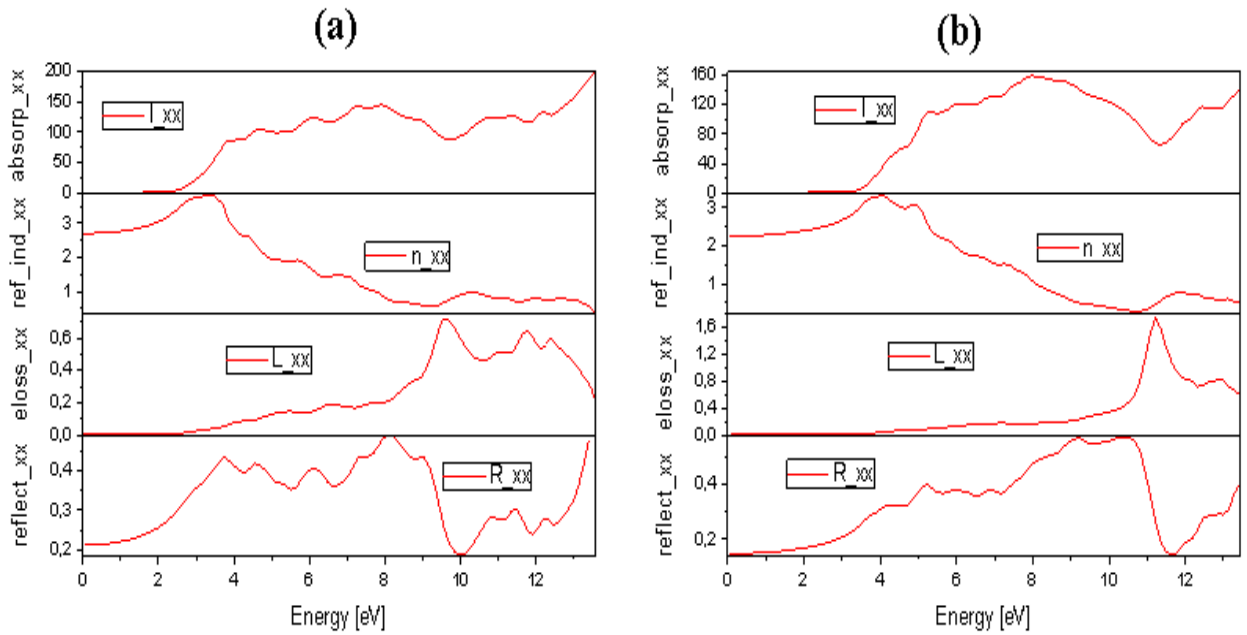


Figure III.16 : Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV) le long de direction cristallographique a de BKT cubique : a) WC-GGA, b) TB-mBJ: absorption I, l'indice de réfraction n, la perte d'énergie L et la réflectivité R.

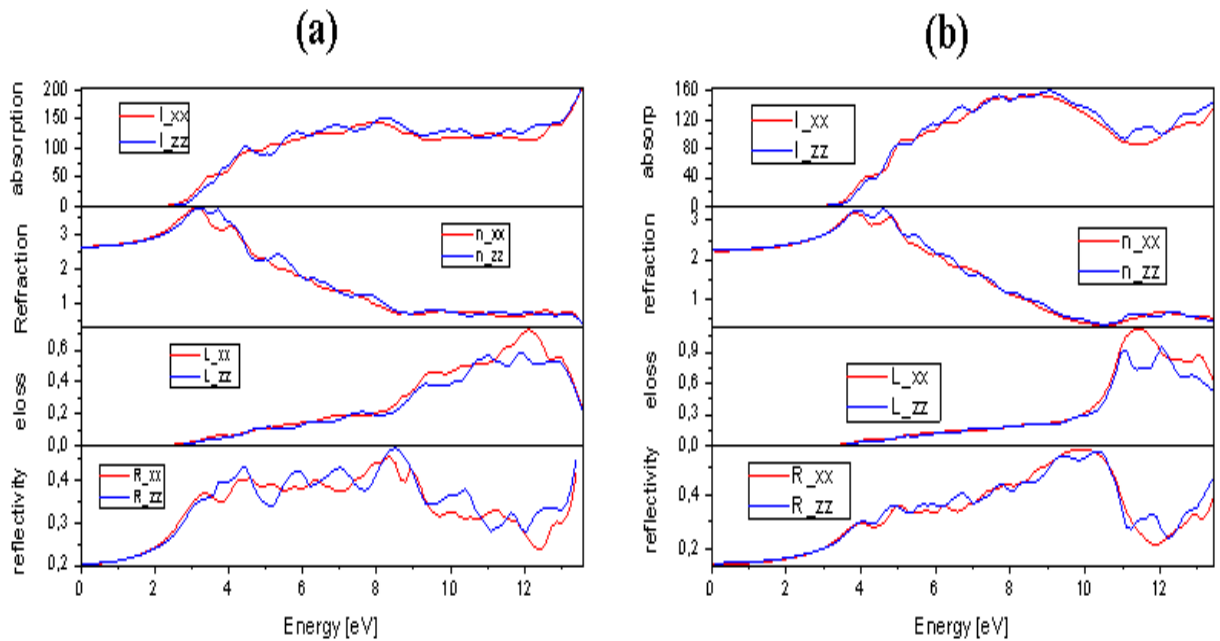


Figure III.17 : Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV) le long des directions cristallographiques a et c de BKT tétragonale : a) GGA-WC, b) TB-mBJ: absorption I , l'indice de réfraction n , la perte d'énergie L et la réflectivité R .

III.3.4. Propriétés mécaniques

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légères déformations lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie. Leur mesure apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions constituant un solide. Ces informations sont fondamentales pour l'interprétation et la compréhension de la nature des liaisons chimiques dans l'état solide.

L'étude des propriétés élastiques présente plusieurs intérêts car elles se rapportent aux diverses propriétés fondamentales de l'état solide telles que : l'équation d'états, les spectres des phonons et elles sont liées thermodynamiquement à la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion et le paramètre de Gruneisen. Ainsi, les valeurs des constantes élastiques donnent des informations importantes au sujet de l'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité structurale[10].

III.3.4.1. Les constantes et les modules élastiques

Dans un premier temps, il faut déterminer les constants élastiques indépendants en utilisant la DFPT implémentée dans ABINIT, pour les deux systèmes ces constants sont répartis dans les tenseurs suivants :

$$C_{(\alpha\beta)} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{III.4})$$

Tétraogonale

$$C_{(\alpha\beta)} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{III.5})$$

Cubique

La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), et la structure tétraogonale est caractérisée par les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66}). Le tableau III.5. Résume les constantes élastiques de composé BKT dans les différentes phases.

Les conditions de stabilité mécaniques suivantes de notre composé sont :

- Tétraogonale[11] :

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, \\ [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0$$

- Cubique[12]:

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0.$$

Tableau III.5 : Les constants élastiques calculés de composé BKT à les deux phases (cubique et tétragonal) (GPa).

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Cubique	395.33	124.38	-	-	111.1	-
Tétragonal	399.49	123	140.1	441.97	105.84	109.94

On remarque que les conditions de stabilité mécanique sont vérifiées pour les deux systèmes. Maintenant on peut calculer les différentes propriétés mécaniques.

Le C_{33} est plus important que le C_{11} , ce qui indique que la compressibilité le long l'axe C est plus dur que la compressibilité le long des axes a et b donc on conclut que les liaisons selon l'axe C est très forte, Pour calculer les modules de rigidité B et de cisaillement G on va utiliser les deux approximations de Voigt[13]et Reuss[14]puis on prend la moyenne entre ces deux approximations (approximation de Hill) [15]

Pour la symétrie cubique on a les formules qui nous permettent de calculer le module de cisaillement ainsi que le module de rigidité données par les relations suivantes :

$$G_v = \frac{1}{5}(C_{11} + C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{III.6})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.7})$$

Pour la symétrie Tétragonale on a les formules qui nous permettent de calculer le module de cisaillement ainsi que le module de rigidité données par les relations suivantes[11] :

$$B_V = (2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{13})/9 \quad (\text{III.8})$$

$$G_V = (M + 3C_{11} + 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66})/30 \quad (\text{III.9})$$

$$B_R = C^2 / M \quad (\text{III.10})$$

$$G_R = 15 / \left[18B_V / C^2 + 6 / (C_{11} + C_{12}) + 6 / C_{44} + 3 / C_{66} \right] \quad (\text{III.11})$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (\text{III.12})$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (\text{III.13})$$

Le module de Young et le coefficient de poisson sont calculés par :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III.14})$$

$$\nu = \frac{3B + 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III.15})$$

Avec

$$G = \frac{1}{2}(G_v + G_R) \quad (\text{III.16})$$

Les résultats obtenus pour ces propriétés sont groupées sur les tableaux III-6 et III-7:

Tableau III.6: Le module de compression B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson σ et le rapport B/G (phase cubique).

	B(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	σ	B/G
Voigt	224.83	118.61	302.63	0.27566	1.895
Reuss	224.25	116.95	298.9	0.27785	1.917
Hill	224.54	117.78	300.76	0.27675	1.906

Tableau III.7 : Le module de compression B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson σ et le rapport B/G. (phase Tétraonal).

	B(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	σ	B/G
Voigt	227.49	120.17	306.54	0.27541	1,89
Reuss	226.55	118.07	301.79	0.27798	1,918
Hill	227.02	119.12	304.17	0.27669	1,905

Le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement, B/G, est proposé comme indicateur de la ductilité et de la fragilité (fragile <1.75<ductile) Donc on remarque que la valeur de B/G est de 1.906 et 1.905 alors le composé BKT est ductile dans les deux phases.

III.3.4.2. L'anisotropie élastique

L'anisotropie élastique présente la dépendance des propriétés mécaniques d'un matériau avec les différentes directions cristallographiques des matériaux.

Les formules nécessaires pour calculer l'anisotropie élastique sont[16]:

➤ Structure tétragonale[16]:

$$\frac{1}{B} = \beta = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33})l_3^2 \quad (\text{III.17})$$

$$\frac{1}{E} = (l_1^4 + l_2^4)S_{11} + l_3^4 S_{33} + l_1^2 l_2^2 (2S_{12} + S_{66}) + l_3^2 (1 - l_3^2)(2S_{13} + S_{44}) \quad (\text{III.18})$$

➤ Structure cubique[16]:

$$\frac{1}{B} = \beta = S_{11} + 2S_{12} \quad (\text{III.19})$$

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \quad (\text{III.20})$$

Les résultats de calcul de module d'Young et le module de compression à partir des équations (III.17, III.18, III.19, III.20) sont présentés dans les figures (III.18, III.19, III.20, III.21).

Pour déterminer l'anisotropie des propriétés mécaniques des deux matériaux, l'indice universel d'anisotropie AU[17] et le pourcentage d'anisotropie en compressibilité AB et en cisaillement AG introduits par Chung et Buessem[18] sont définis par les relations suivants :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 5 \quad , \quad A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad \text{et} \quad A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R}$$

Tableau III.8 : Indices d'anisotropie calculés de BKT (tétragonal) en GPa.

	A^U	A_B	A_G
BKT cubique	0.093	0.002	0.008

Pour la phase cubique le facteur d'anisotropie donné par la relation suivant[19] :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{Si } \begin{cases} A = 1 \rightarrow \text{le matériau est isotrope} \\ A \neq 1 \rightarrow \text{le matériau est anisotrope} \end{cases}$$

Le composé BKT a un facteur d'anisotropie $A = 0.82$ ce qui indique le comportement anisotropie de BKT cubique.

Une remarque : la phase cubique c'est un isotrope

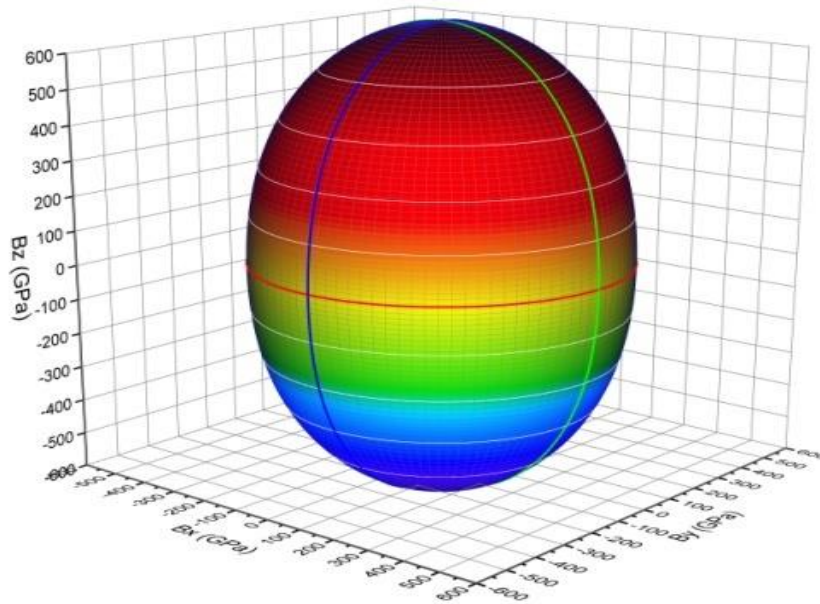


Figure III.18: Représentation de module de compression B à trois dimensions dans la structure tétragonal.

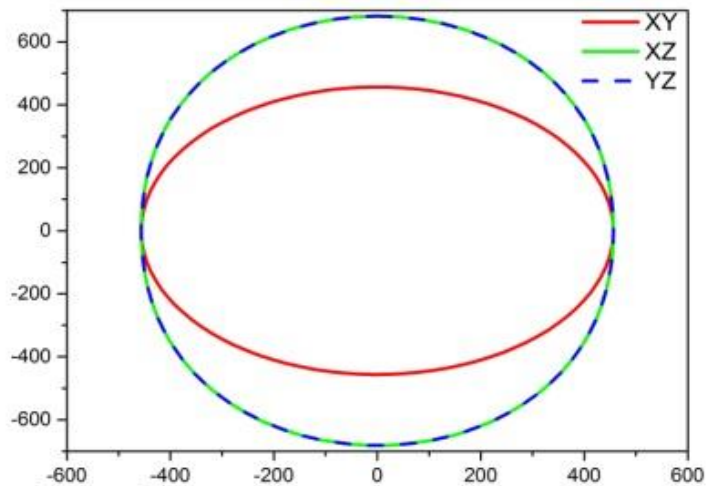


Figure III.19: Représentation de module de compression B à deux dimensions dans la structure tétragonal.

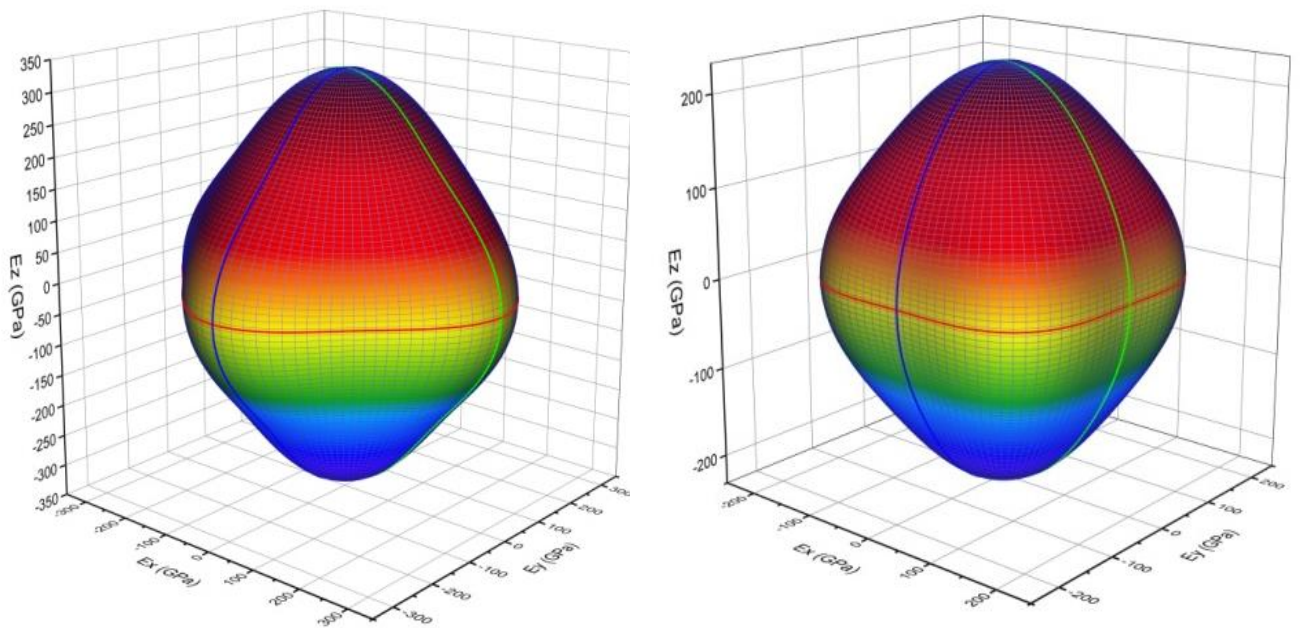


Figure III.20: Représentation de module de Young Y à trois dimensions dans les deux structures (cubique à gauche, tétragonal à droite).

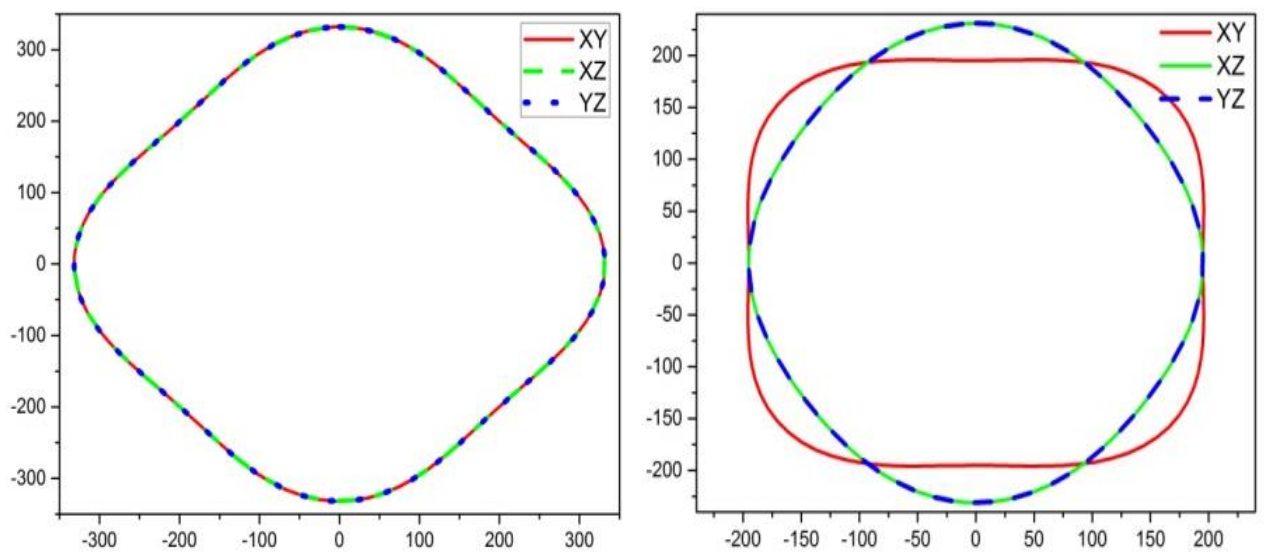


Figure III.21: Représentation de module de Young Y à deux dimensions dans les deux structures (cubique à gauche, tétragonal à droite)

Les Figures (III.18 , III.19) représenté le module de compression B à deux et trois dimensions dans la structure BKT tétragonal, on remarque des contours circulaires dans les plans [100] (YZ), [010] (XZ) par contre les contours s'écartent de la forme circulaire dans le plan [001] (XY) (Figure III.18) ce qui indique le BKT tétragonal est plus anisotrope dans le plan (XY), due à la nature de la structure tétragonal.

Comme montrent les figures (III.20, III.21), les modules de Young le long des axes X, Y et Z ont une plus grande valeur, et la surface 3D de BKT cubique et tétragonal s'écartent de la forme sphérique, ce qui signifie que BKT III (les deux phases) sont anisotrope.

Les projections des surfaces 3D peuvent illustrer l'anisotropie élastique plus directement et révéler l'anisotropie inter-couche, de sorte que la projection pour BKT cubique et tétragonal sont analysées comme le montre les figures (III.20, III.21) respectivement.

La projection pour le cristal anisotrope de BKT, elles s'écartent de la forme circulaire selon l'axe XY plus que l'axe XZ et YZ.

III.3.4.3. Vitesses d'ondes élastiques isotropes et la température de Debye

La température de Deby θ_D est un paramètre fondamentalement et étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. En règle générale, une valeur élevée de θ_D conduit à une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées. A basse température, les excitations de vibrations découlent uniquement des vibrations acoustiques. Ainsi, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir de mesures spécifiques. Une des méthodes standard pour déterminer la température de Debye est de la calculer à partir des vitesses d'ondes acoustiques isotropes qui sont reliées à leur tour aux modules d'élasticité isotropes :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{III.21})$$

Où h est la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, ρ est la masse volumique, n est le nombre d'atomes par unité de volume et la vitesse moyenne de propagation de l'onde acoustique est donné par [29]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III.22})$$

v_l et v_t sont les vitesses de propagation des ondes acoustiques transversales et longitudinales d'un matériau poly-cristallin respectivement, elles sont obtenues par les relations suivantes:

$$v_t = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \text{ et } v_l = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2}$$

Où B représente le module de compressibilité, G le module de cisaillement et ρ la masse volumique du matériau.

Nous avons calculé les vitesses d'ondes élastiques isotropes, et les températures de Deby θ_D de BKT (cubique et tétragonal). Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau.

Tableau III.9: Valeurs calculées de la masse volumique ρ (g/cm³), vitesses d'ondes, et (m/s) et la température de Debye θ_D (K) pour le composé BKT.

	ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D
cubique	5.92	4460.4	8028.4	5840.2	1059,43
Tétragonal	5.94	4478.1	8059.6	5858.4	1064,83

Les résultats de vitesses d'ondes et la température de Debye pour le composé BKT (cubique et tétragonal) sont récapitulés dans le Tableau III.9, il apparait clair que vitesses d'ondes transversales. Est plus rapide que vitesses d'ondes longitudinales et moyenne.

La valeur de θ_D (BKT tétragonal) et θ_D (BKT cubique) sont plus proches l'un d'autre.

III.4. Références

1. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
2. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
3. Wu, Z. and R.E. Cohen, *More accurate generalized gradient approximation for solids*. Physical Review B, 2006. **73**(23): p. 235116.
4. Tran, F. and P. Blaha, *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential*. Physical review letters, 2009. **102**(22): p. 226401.
5. Agranovskaya, A., *Physical-chemical investigation of the formation of complex ferroelectrics with the perovskite structure*. Bull. Acad. Sci. USSR Ser. Phys, 1960. **24**: p. 1271.
6. Jones, G., J. Kreisel, and P. Thomas, *A structural study of the (Na 1- x K x) 0.5 Bi 0.5 TiO 3 perovskite series as a function of substitution (x) and temperature*. Powder diffraction, 2002. **17**(4): p. 301-319.
7. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 1976. **13**(12): p. 5188-5192.
8. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Software VASP, vienna (1999)*. Phys. Rev. B, 1996. **54**(11): p. 169.
9. Dung, D.D., et al., *Room-temperature ferromagnetism in Fe-doped wide band gap ferroelectric Bi0. 5K0. 5TiO3 nanocrystals*. Materials Letters, 2015. **156**: p. 129-133.
10. Oganov, A.R., J.P. Brodholt, and G.D. Price, *Ab initio theory of phase transitions and thermoelasticity of minerals*, 2002, na.
11. GUEDDOUH, A., *Thèse de Magister. Étude ab-initio des Borures de Fer par les méthodes FP-LAPW (Fullpotential Linearized Augmented Plane Waves) et Pseudo Potentiels*, 2009.
12. Born, M. and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, 1956, Oxford.
13. Voigt, W., *Lehrbuch der Kristallphysik*, édité par Taubner. Leipzig (1929).
14. Reuss, A., *Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals*. Z. Angew. Math. Mech, 1929. **9**: p. 49-58.
15. Hill, R., *The elastic behaviour of a crystalline aggregate*. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952. **65**(5): p. 349.
16. J._F._Nye, *Physical_Properties_of_Crystals_Their* CLARENDON PRESS · OXFORD.
17. Li, L., et al., *First principles calculations of electronic band structure and optical properties of Cr-doped ZnO*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(19): p. 8460-8464.
18. Liu, Q.-J., Z.-T. Liu, and L.-P. Feng, *First-principles calculations of structural, electronic and optical properties of tetragonal SnO2 and SnO*. Computational Materials Science, 2010. **47**(4): p. 1016-1022.
19. Mayer, B., et al., *Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases*. Intermetallics, 2003. **11**(1): p. 23-32.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques optiques et élastiques de BKT tétragonale et cubique, en utilisant une méthode ab-initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant deux méthodes des ondes planes la première c'est la méthode (FP-LAPW) augmentées et linéarisées implémenté dans le code Wien2K .la deuxième méthode (P-LAPW) implémentée dans le code ABINIT, pour déterminer les propriétés élastique.

Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre en déterminant les paramètres du réseau (a , c) et le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'), Les résultats trouvés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

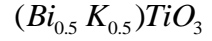
L'étude des propriétés électronique montre que le composé BKT possède d'un gap énergétique, indirect pour nos deux phases cubique et tétragonale. nous remarquons que les valeurs des gaps énergétiques déterminées à partir des approximations WC-GGA sont assez faibles. Cependant l'utilisation de l'approximation TB-mBJ a amélioré les valeurs des gaps de façon considérable, ce qui nous rapproche des résultats expérimentaux. En se basant sur la densité de charges électronique, le caractère covalent et ionique mixte de la liaison de notre matériau BKT. L'analyse des spectres des densités d'états électroniques (PDOS), nous a permis d'interpréter les spectres de la réponse optique des matériaux étudiés dans une large gamme de fréquences spectrales.

Nous avons aussi étudié les propriétés élastiques en calculant les constants élastiques, les modules de cisaillement, compressibilité et Young ainsi le coefficient de Poisson et l'anisotropie élastique, les constants élastiques obtenus indiquant la stabilité mécanique de la structure BKT pour les deux phases, Les rapports B/G montrent que BKT les deux phases cubique et tétragonal doivent être classés comme matériaux ductiles.

Les résultats de notre travail sont très satisfaisants. Les résultats obtenus nous encouragent à étudier ce composé BKT avec d'autres propriétés : optique non linéaire, les phonons et la piézoélectrique.

المخلص

في هذا البحث قدمنا دراسة نظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية، بصرية والمرونية، وذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) إضافة إلى نظرية أشباه الكمونات (PP)، للمركبة المعرفة بالزموت تيتاناتوالبوتاسيوم (BKT) من عائلة المركبات المعرفة باسم البيروفيسكيت (les pérovskites) ذات الطورين المكعب و رباعي الزوايا ذات الصيغة



للخصائص البنيوية، الإلكترونية، بصرية والمرونية للمركب المدروس تم حسابها باستعمال التقريب التدرج المعمم (WC-GGA) لطاقة تبادل والارتباط. ولإعطاء احسن تقدير لفجوة الطاقة وظفنا طريقة الكمون TB-MBJ. النتائج المتحصل عليها هي على توافق جيد النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة .

الكلمات المفتاحية : بيروفيسكيت، نظرية دالية الكثافة الإلكترونية، أشباه الكمونات، الأمواج المستوية المتزايدة خطيا، التقريب التدرج المعمم، الخصائص البنيوية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص البصرية، الخصائص المرونية .

Résumé

Dans ce travail ,nous avons présenté une étude théorique des propriétés structurale, électroniques, optiques et élastiques à l'aide de la méthode de forme d'onde linéaire (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la DFT, en plus de la théorie de la pseudopotentiels (PP) de la composé Le titanate de bismuth et de potassium (BKT) de la famille des composés appelés les pérovskites à deux phases cubique et tétragonal .

Les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques du composé étudié ont été calculées à l'aide de L'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) pour l'énergie d'échange et la corrélation. Pour estimer au mieux le gap d'énergie, nous avons utilisé la méthode de potentiel TB-MBJ. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et Théorie disponible.

Mots clés: pérovskite, DFT, pseudo potentiels, ondes planes à augmentation linéaire, les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques.

Abstract

In this work, we presented a theoretical study of the structural, electronic, optical and elastic properties using the augmented plane wave method (FP-LAPW) as part of the DFT theory, in addition to the pseudopotential (PP) theory of the compound Bismuth potassium titanate (BKT) of the family of compounds called perovskites with two cubic and tetragonal phases.

The structural, electronic, optical and elastic properties of the compound studied were calculated using the Generalized Gradient Approximation (WC-GGA) for exchange energy and correlation. To best estimate the energy gap, we used the TB-MBJ potential method. The results obtained are in good agreement with the experimental results and the available theory.

Keywords: perovskite, DFT, pseudo potentials, the augmented plane wave method, structural, electronic, optical, elastic properties.