

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



Faculté des Sciences
Département : Sciences de la Matière
MEMOIRE DE MASTER
Filière : Physique
Option : Physique des Matériaux

Par
FARAH Fayssal

THEME

**Etude théorique des propriétés structurales et
optoélectroniques des Matériaux Pérovskites $MgXO_3$
($X=Zr, Hf$)**

Soutenue publiquement le : 28/06/2022 devant le jury composé de :

Mr : KHENCHOUL Salah	MCA	Université de Laghouat	Président
Mr : CHERIET Abderrahmane	MCB	Université de Laghouat	Rapporteur
Mme : HAMDY Reguia	MCB	Université de Laghouat	Examineur

2021-2022

Remerciement

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

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

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

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

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

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

Dédicace

A mon cher pays : l'Algérie, fidèle à son peuple, est la patrie des martyrs, le pays d'un million
et demi de martyrs

A la personne qui m'a appris comment la patience est un chemin vers le succès.....

Mon père bien-aimé, que Dieu lui accorde longue vie

À qui elle est satisfaite est mon objectif et mon ambition.....elle m'a beaucoup donné et
n'a pas attendu de remerciements

Au motivateur de détermination, de détermination et de volonté..... Le
propriétaire de l'empreinte sincère dans ma vie...

Ma mère bien-aimée, que Dieu lui donne longue vie

A la source de la gentillesse et de la tendresse..... Qui m'a accompagné et embrassé tout
au long de mes années universitaires

Mon deuxième oncle, que Dieu le protège et prolonge sa vie

Compagnons de la Maison Immaculée Mes frères et sœurs et toute ma
famille

À tous ceux qui m'ont appris une lettre dans ce monde ... Mes professeurs et professeurs
sont le phare des esprits

A mes amis et à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce mémoire.



FAYSSAL

SOMMAIRE

Remerciement

Dédicace

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale 02

Chapitre I : Généralité sur les pérovskites

I.1	Introduction	06
I.2	Structure pérovskite idéale	07
I.3	Distorsions de la structure idéale	08
I.4	Conditions de stabilité d'une structure pérovskite	09
I.4.1	Facteur de tolérance t	09
I.4.2	L'électro neutralité	10
I.4.3	Le facteur octaédrique	10
I.4.4	L'ionicité des liaisons anions-cations	11
I.4.5	Le rapport du volume	11
I.5	Les types des pérovskites	11
I.5.1	Pérovskite tétragonale	11
I.5.2	Pérovskite Rhomboédrique	12
I.5.3	Pérovskite Orthorhombique	12
I.5.4	Pérovskite monoclinique et triclinique	13
I.5.5	Pérovskites polymorphes	14
I.6	Propriétés des matériaux pérovskites	14
I.7	Défauts dans la structure pérovskite	15
I.8	Conclusion	16
	Références bibliographiques	17

Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.1	Introduction	20
II.2	L'équation de Schrödinger	20
II.3	L'opérateur Hamiltonien	20
II.4	Résolution de l'équation de Schrödinger	21
II.4.a	Approximation de Born-Oppenheimer	21
II.4.b	Les approximations Hartree et Hartree-Fock	22

SOMMAIRE

II.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	23
II.5.a	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	23
II.5.b	Les équations de Kohn et Sham	24
II.6	Formulation de potentiel d'échange corrélation	24
II.6.a	L'Approximation de la densité locale (LDA)	25
II.6.b	L'Approximation du gradient généralisé (GGA)	25
II.7	Résolution des équations de Kohn-Sham	26
II.7.a	La Méthode des ondes planes augmentées (APW)	26
II.7.b	Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)	28
II.8	L'Approche Correctif mBJ	29
II.9	Le code Wien2k	31
II.10	Conclusion	33
	Références bibliographiques	34
Chapitre III : Résultats et Discussion		
III.1	Introduction	37
III.2	Structure des matériaux étudiés	37
III.3	Détails de calcul	38
III.3.1	Méthode de calculs	38
III.4	Propriétés structurales	39
III.5	Propriétés électroniques	41
III.5.1	Structure des bandes	41
III.5.2	La densité d'états (DOS)	44
III.6	Propriétés optiques	46
III.6.1	La fonction diélectrique	46
	Références bibliographiques	52
Conclusion générale		54

LISTE DES FIGURES

I.1.	La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO_3).	06
I.2.	Représentation de la structure pérovskite ABO_3 par la maille élémentaire.	07
I.3.	Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.	08
I.4.	Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure de pérovskite simple a) face de la maille cubique b) milieu de la maille cubique.	09
I.5.	Carte schématique de la structure des pérovskites selon, le facteur de tolérance t par rapport au facteur octaédrique μ pour Structure ABX_3 .	10
I.6.	pérovskite BaTiO_3 quadratique et cubique	12
I.7.	Passage entre les différentes mailles à partir de la structure cubique idéale.	12
I.8.	Structure orthorhombique de cristal SrRuO_3 .	13
I.9.	Présentation de la maille monoclinique de cristal GdFeO_3 .	14
I.10.	Transition de phase de dans BaTiO_3 , KNbO_3 .	14
III.1.	la structure cristalline des composés MgXO_3 ($\text{X} = \text{Zr ; Hf}$)	37
III.2.	Variation de l'énergie en fonction de volume du matériau MgZrO_3 par l'approximation WC-GGA	40
III.3.	Variation de l'énergie en fonction de volume du matériau MgHfO_3 par l'approximation WC-GGA.	40
III.4.	La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.	41
III.5.	La structure des bandes du composé MgZrO_3 en utilisant : (a) GGA-WC, (b) mBJ	43
III.6.	La structure des bandes du composé MgHfO_3 en utilisant : (a) GGA-WC, (b) mBJ	43
III.7.	Les densités d'état total et partiel (TDOS et PDOS) pour MgZrO_3	44
III.8.	Les densités d'état total et partiel (TDOS et PDOS) pour MgHfO_3 .	45
III.9.	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé MgZrO_3	47
III.10.	Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV): (a) absorption α , (b) l'indice de réfraction n , et (c) la réflectivité R , et (d) la perte d'énergie L du composé MgZrO_3 .	48
III.11.	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé MgHfO_3	49
III.12.	Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV): (a) absorption α , (b) l'indice de réfraction n , et (c) la réflectivité R , et (d) la perte d'énergie L du composé MgHfO_3 .	50

LISTE DES TABLEAUX

I.1	Evolution de la structure cristalline par rapport la valeur du facteur de tolérance t .	10
III.1.	Les positions atomiques et la configuration électronique de chaque élément	38
III.2.	paramètres des rayons RMT utilisés dans les calculs.	39
III.3.	Paramètre du réseau a , module de compressibilité B , en utilisant l'approximation WC-GGA pour les matériaux étudiés.	41
III.4.	Localisation des gammes énergétiques et contributions des états électronique pour MgZrO_3 .	45
III.5.	Localisation des gammes énergétiques et contributions des états électronique pour MgHfO_3	56

LISTE DES ABREVIATION

DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory).
HF	Hartree-Fock.
Exc	Energie d'échange-corrélation (Exchange-Corrélation energy).
LDA	Approximation de la densité locale (Local Density Approximation).
GGA	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).
TB-mBJ	Potentiel de Becke et Johnson Tran-Blaha modifié (Tran-Blaha modified Becke =Johnson Potentiel).
APW	Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Wave).
FP-LAPW	Ondes planes linéairement augmentées à Potentiel Total (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).
MT	Muffin-Tin.
R_{MT}	Rayon de Muffin-tin
SCF	Champs Auto-Cohérente (Self-Consistent Field).
EOS	Equation d'état (Equation Of State).
ZB	Zone de Brillouin
TDOS/PDOS	Densité d'états totale / partielle (Total / Partial density of states).

INTRODUCTION GENERALE

La Physique des Matériaux a joué et continue de jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques, tel que L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs et les transducteurs [1]. L'évolution de nombreux dispositifs de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées [2].

Les recherches scientifiques sont basées ces dernières années sur des nouveaux matériaux, Pour une compréhension fondamentale des propriétés physiques tels que les propriétés électroniques, optiques, magnétiques, thermoélectrique...etc. et pour trouvent leur origine dans le comportement des électrons constituent grâce à l'utilisation les méthodes théoriques de premiers principes « ab-initio qui signifie du tout début » [3]. Les méthodes de simulation numériques jouent un rôle de l'explication des phénomènes quantique et elles ont parfois pu remplacer des expériences étaient impossibles auparavant en laboratoire. Les méthodes ab-initio, reposent sur la formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basse sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [4] sert à attribuer une méthode appropriée à la modélisation des matériaux solide et qui permet de calculer de la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental en basent sur la théorie de mécanique quantique qui ont besoin que des constants atomique pour déterminer la structure électronique complexe contenant plusieurs atomes, molécule. La méthode de base dans le cadre DFT c'est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes la plus précises et efficace pour calculer la structure électronique avec une avantage de peut traiter un grand nombre d'atome [5].

Les matériaux possédant une structure pérovskite suscitent depuis plus d'une décennie un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques uniques ainsi qu'à cause de leur comportement optique particulier [6,7]. Ces propriétés sont sensibles à la température, à la pression et aux changements de phases. La structure pérovskite, c'est celle qui est adoptée par le minéral du même nom : CaTiO_3 . Le nom de pérovskite fut donné à toute structure cristallographique de formule générale ABX_3 , A est un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X symbolise soit l'oxygène, le fluor ou plus généralement un halogène [8].

Parmi les matériaux pérovskites, les deux composés MgXO_3 (X= Zr et Hf) ont fait l'objet d'une grande attention en raison de de large gap. Présentent à l'état cubique simple, et ils constituent un candidat prometteur pour la technologie moderne. Cela nous a amenés à nous

INTRODUCTION GENERALE

concentrer dans notre étude sur ces deux composés, pour aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques et optiques, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre, c'est l'état de l'art sur les matériaux pérovskites. Nous décrivons de manière générale les composés pérovskites, les types, les défauts dans les structures pérovskites et leurs propriétés et applications.
- Le deuxième chapitre, c'est le cadre théorique consacré aux fondements dans sa première partie en présentant le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les approximations d'échange-corrélation de basse : LDA (approximation de la densité local), GGA (approximation du gradient généralisé), TB-mBJ (approximation Tran-Blaha modified Becke-Johnson) ou donnerons également une description générale de la méthode LAPW et le code Wien2k.
- Le troisième chapitre, nous présentons et discutons nos résultats concernant les propriétés structurales et optoélectroniques respectivement des matériaux pérovskites $MgXO_3$ (X= Zr et Hf).
 - Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] MIREN, F. Contribution à l'étude des propriétés structurales électroniques et thermodynamique de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ par la méthode du potentiel total-linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) (Doctoral dissertation). (2016).
- [2] M'HAMDIA, W. A. R. D. A. Corrélation entre l'ionocité et les constantes optiques et élastiques dans les semiconducteurs (Doctoral dissertation, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila). (2017).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [4] Samir F Matara, Valérie Paul-Boncourb " Étude ab initio des structures électroniques et magnétiques des systèmes YFe_2 et YFe_2H_3 au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (2000).
- [5] Aouragh, C. Etude ab initio des propriétés structurales et électroniques de la pérovskite $PbZrO_3$. Mémoire de Master. (2020).
- [6] BENMHIDI, Hafida, et al. Étude du premier Principe sur les propriétés électroniques, mécaniques et de transport des fluors pérovskites $LiXF_3$ (X= Be, Ba, Ca, Mg, Sr). PhD Thèse. (2018).
- [7] CHERIET, Abderrahmane, LAGOUN, Brahim, HALIT, Mohamed, *et al.* First-principles study of structural, electronic, optical and elastic properties of cadmium based Fluoro-Perovskite $MCdF_3$ (M= Rb, Tl). In : *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications Ltd, p. 173-186. (2019).
- [8] Lebid, Mahmoud. Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système $LaFeO_3$. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, (2012).

CHAPITRE I

Généralités sur les pérovskites

I.1. Introduction

Le terme pérovskite a été associé en premier lieu à l'oxyde de titanate de calcium CaTiO_3 , cristal ionique massif découvert en 1839 par G. Rose, puis il s'est étendu à un nombre important d'oxydes cristallins et de cristaux ioniques massifs présentant une structure cristalline similaire. Le terme « pérovskite » vient du nom du minéralogiste russe Lev Alekseevich Perovski (1752-1856) qui a étudié ces composés [1], mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure.

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

Afin de présenter une introduction consacrée aux propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, une brève vue d'ensemble sur les aspects de base de cristalochimie de ce type structural sera donnée [2].



Figure I.1. La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO_3). [12]

Il existe deux grands types de matériaux Pérovskite :

- **Les pérovskites simples**

Pour lesquelles les sites A et B sont occupées par un seul type de cation, comme PbTiO_3 ,

CaTiO₃, BaMnO₃....

- Les pérovskites Complexes

Où les sites A et B sont Occupées simultanément par au moins deux cation différents comme pour les compositions La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃, PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O₃, PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O₃ ; ... cette catégorie englobe les solution, solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simple ou complexe). Dans ce type structural, il peut exister un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure.

Les pérovskites sont généralement représentées par un empilement d'octaèdres BX₆ Liés entre eux par leurs sommets, les cations B sont en coordinence 6 et les cations A localisées dans la cavité cub-octaédrique formée par 8 octaèdres BX₆. [3]

I.2. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite un nombre considérable des composés représentés conventionnellement sous la formule chimique **ABX₃**. Sa maille contient une seule molécule **ABX₃** où A représenté un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K....) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). X est l'ion (ex : O, S, Se, F, Cl, Br, I). La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace Pm3m où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes **X** les faces (figure I.2).

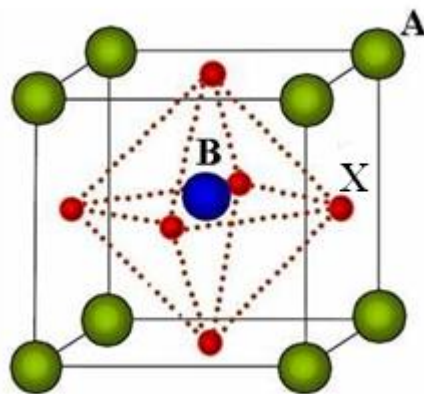


Figure I.2. Représentation de la structure pérovskite ABX₃ par la maille élémentaire.

I.3. Distorsions de la structure idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BX_6 . Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm-3m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique ou même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion **B** qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est à dire suivant (**figure I.3**) :

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

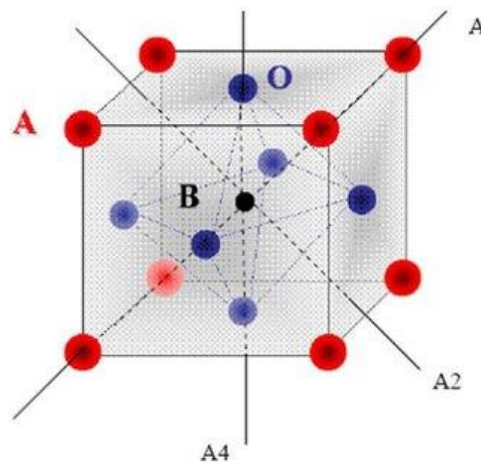


Figure I.3. Directions des déformations dues au déplacement de l'ion *B* dans l'octaèdre.

Ces déplacements des ions *B* sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons *B-X*. Le tassement de la charpente d'octaèdres d'ion (l'oxygène comme un exemple) apparaît lorsque la taille des ions *A* ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo octaédrique. La distance *A-O* est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par *A* [4].

I.4. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de plusieurs facteurs :

I.4.1. Facteur de tolérance t

Goldschmidt [5] a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite

$$t_G = \frac{r_{A^{m+}} + r_{X}}{\sqrt{2}(r_{B^{n+}} + r_{O^{2-}})} \dots\dots\dots (I.1)$$

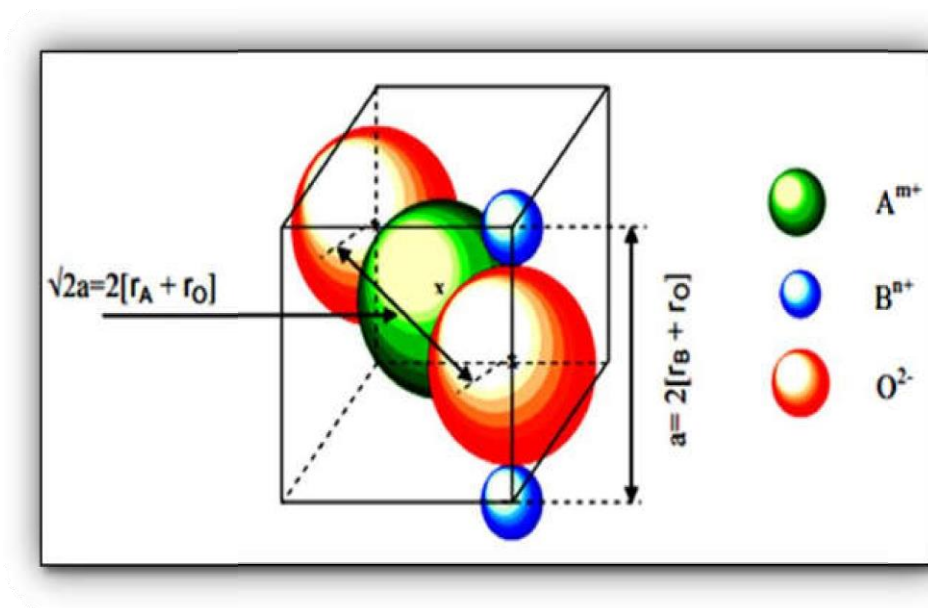


Figure I.4. *Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure de pérovskite simple a) face de la maille cubique b) milieu de la maille cubique.*

Où r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène pour une structure de ABO_3 . Les rayons ioniques utilisés dans le calcul de la valeur de « t », sont déterminés empiriquement et donnés dans les tables de Shanon et Prewitt [6]. Selon la valeur de t, on observe des modifications structurales par rapport à la structure prototype cubique. La structure cubique des pérovskites est respectée pour des valeurs de « t » au voisinage de 1. Cette structure se déforme quand la valeur de ce facteur s'éloigne de 1.

Le matériau sera stable dans la structure pérovskite, tant que cette valeur est comprise dans l'intervalle tel que : $0.75 < t < 1.06$ [7]. Le tableau. I.1, illustre les différentes structures possibles du cristal, selon la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt.

Tableau I.1. Evolution de la structure cristalline par rapport la valeur du facteur de tolérance t.

$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite			$t > 1.06$
Ilménite	$0.75 < t < 0.90$ Distorsion orthorhombique	$0.90 < t < 0.95$ Distorsion rhomboédrique	$0.95 < t < 1.06$ cubique	Hexagonal

I.4.2. L'électro neutralité

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

$$Q_A + Q_B = 3Q_X \dots\dots\dots (I.2)$$

I.4.3. Le facteur octaédrique

Il est également possible de définir le facteur octaédrique (μ), correspondant au rapport des rayons ioniques de B et de X (et permettant de rendre compte de la stabilité de l'octaèdre BX_6). Afin que l'octaèdre reste stable, ce facteur doit être compris entre 0,414 et 0,738. [8]

$$\mu = R_B/R_X \dots\dots\dots (I.3)$$

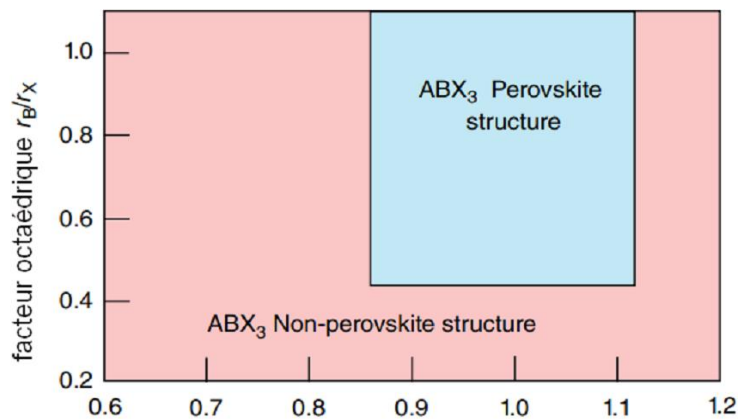


Figure I.5. Carte schématique de la structure des pérovskites selon, le facteur de tolérance t par rapport au facteur octaédrique μ pour Structure ABX_3 .

I.4.4. L'ionicité des liaisons anions-cations

Le second critère de stabilité, de la structure pérovskite ABX_3 , concerne le degré d'ionicité de la liaison anion-cation. La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling :

$$X = \frac{X_{A-X} + X_{B-X}}{2} \dots\dots\dots(I.4)$$

X_{A-X} et X_{B-X} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et X. Des valeurs de X élevées favorisent la stabilité thermique de la structure pérovskite. [9]

I.4.5. Le rapport du volume

On peut également citer le rapport (V_A/V_B) qui est défini par le rapport du volume du polyèdre du cation A (V_A) à celui du cation B (V_B) est exactement de 5 [10]. Ce rapport est une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite. Plus il est petit, plus la distorsion de structure est grande. À titre d'exemple, citons le cas de $SrTiO_3$ dont la structure est proche de la structure idéale décrite ci-dessus [11] :

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

I.5. Les types des pérovskites

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

I.5.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type $PbTiO_3$, les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans $BaTiO_3$, cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb

(II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation. [14]

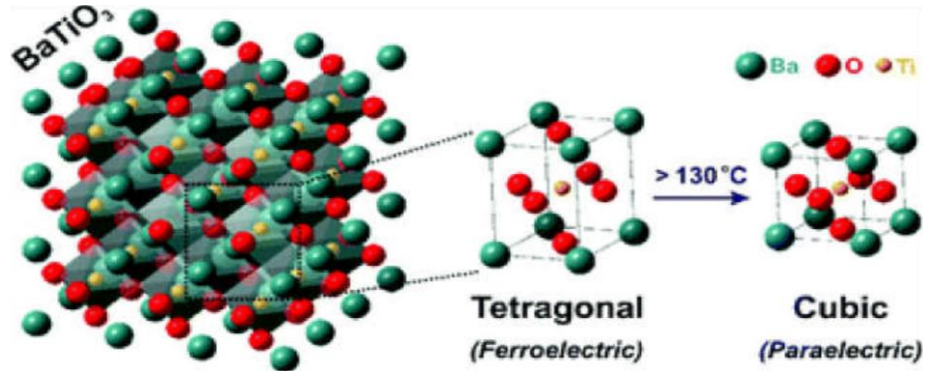


Figure I.6. pérovskite $BaTiO_3$ quadratique et cubique.

I.5.2. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaA_1O_3 , $PrAlO_3$, $LaNiO_3$ et $LaCoO_3$...etc. [15]

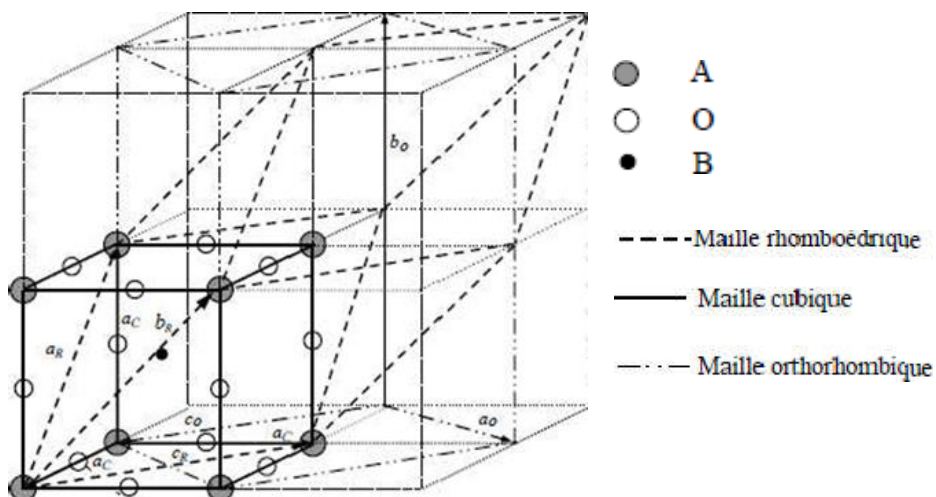


Figure I.7. Passage entre les différentes mailles à partir de la structure cubique idéale.

I.5.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure $GdFeO_3$ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites

orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pbnm$ et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés à la pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés [16]. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations $(8 + 4)$. D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique distordue sont $NaUO_3$, $NaMgF_3$, $LaYbO_3$ et un grand nombre de composés de lanthanide de type $LaCrO_3$, $LaGaO_3$, $LaFeO_3$, $LaMnO_3$, $LaRhO_3$, etc. [17]

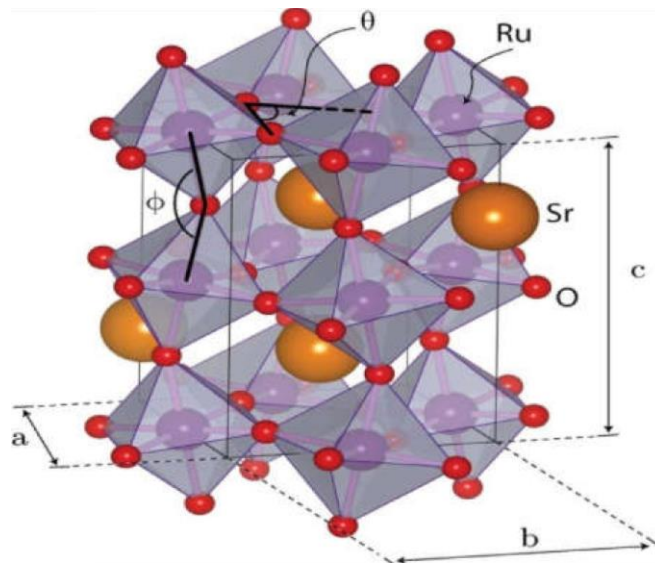


Figure I.8. Structure orthorhombique de cristal $SrRuO_3$.

I.5.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

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

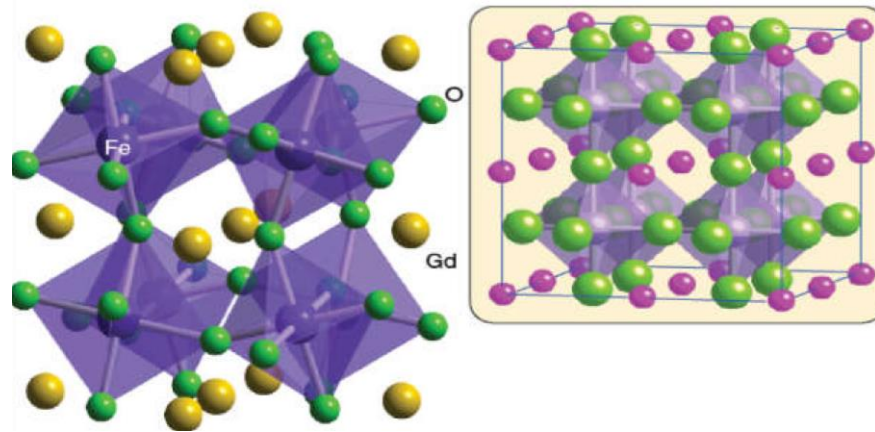


Figure I.9. Présentation de la maille monoclinique de cristal $GdFeO_3$.

I.5.5. Pérovskites polymorphes

Un grand nombre de matériaux pérovskites présentent polymorphes. Certaines d’entre elles sont très importantes par physiques et à leurs applications. Par exemple, dans $BaTiO_3$ et $KNbO_3$ on observe les transformations suivantes avec l’augmentation des températures :

Rhomboédrique \Rightarrow orthorhombique \Rightarrow tétragonale \Rightarrow cubique.

Ces changements de phases sont réversibles et toutes ces formes polymorphes une maille unitaire pseudocubique avec $a = 4\text{Å}$ sont ferroélectriques à basse température. [19]

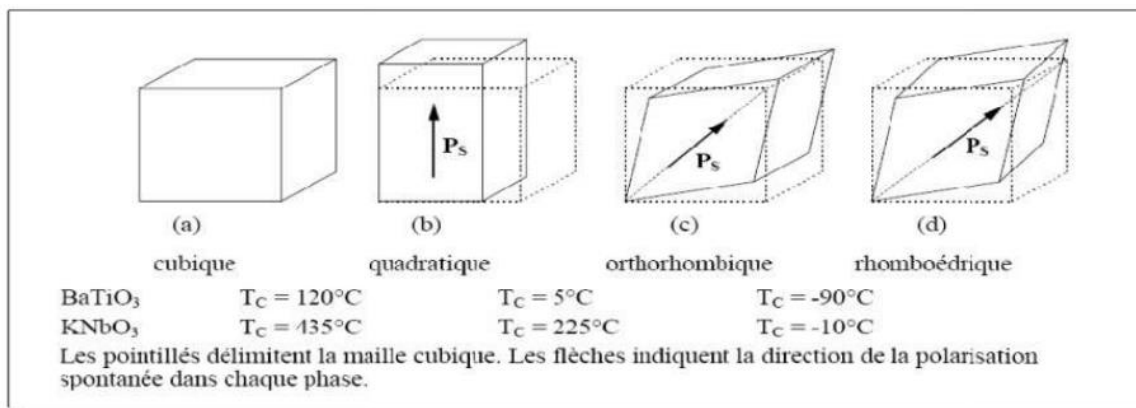


Figure I.10. Transition de phase de dans $BaTiO_3$, $KNbO_3$.

I.6. Propriétés des matériaux pérovskites

La structure très particulière des pérovskites est à l’origine de nombreuses recherches dans des domaines variés de la physique et leurs applications. On a découvert par exemple dès les années 1940 que des céramiques de synthèse de structure pérovskite comme le titanate de baryum ($BaTiO_3$) avaient de remarquables propriétés piézo-électriques, c’est-à-dire qu’elles se polarisaient électriquement aisément sous l’action de contraintes mécaniques. Les titano-

zirconates de plomb (ou PZT) ont des coefficients piézo-électriques cent fois supérieurs à ceux des cristaux de quartz naturels et leur élaboration à partir de 1954 a permis un développement considérable de l'utilisation technologique des phénomènes piézo-électriques. Les micromanipulateurs de précision utilisés en optique adaptative pour déformer des miroirs et optimiser ainsi les observations astronomiques en sont un exemple. Des monocristaux de type pérovskite ont été plus récemment fabriqués avec des propriétés piézo-électriques encore plus intéressantes [20,21]. Ces dernières années, des matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, électrolyte solide, résistance fixe, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, etc., en raison de la structure cristalline particulière, le magnétisme, la conductivité électrique, piézoélectrique et propriétés électro-optique, l'activité catalytique et la sensibilité de gaz, ...etc. [22]. Dong et al. et Yin et al. ont rapporté certains journaux sur l'activité photo catalytique des matériaux pérovskites nouvelles. Comme un important matériau fonctionnel, La FeO_3 avec une structure de pérovskite type ABO_3 typique a de nombreux champs d'application, tels qu'oxydation catalytique, états de surface électroniques et ces caractères sensibles au gaz [24-25] de structure pérovskite de type ABO_3 .

I.7. Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu général sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire. [26]

Défauts ponctuels :

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts :

- ✚ **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- ✚ **Interstitial** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nomme solution solide interstitielle. Substitution : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.
- ✚ **Défaut de charge électrique** : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron), que les autres sites du même type.

- ✚ **Défauts d'anti-site** : Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'anti-site, c'est à dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique. [27]

I.8. Conclusion

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

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

Références bibliographiques

- [1] Mlle Khaoula Jemli « Synthèse Et Auto-Assemblage Des Molécules De Pérovskites Pour La Photonique Et Le Marquage ». Thèse Doctorat, Université Paris-Saclay (2016)
- [2] R.Kamel « Synthèse, Caractérisation Et Propriétés Catalytiques Des Oxydes La1-XMXCrO3 (M=Sr Et Ce) ». Thèse Doctorat, Université de Constantine. (2008)
- [3] FEKIH.H « Etudes De Premier Principe Des Propriétés Structurales, Electroniques Et Optique Des Matériaux Fluro Perovskites BaXF3(X=K, Rb). Université de Ain temouchent.
- [4] V.M. Goldschmidt, *matemot Naturuid, Klass* , N°2 (1926)
- [5] E.J.Baran , P.J.Aymonino, *An.Asoc.Quim.Argent.* 56 (1968) 11.
- [6] B. Bouremal, (2019), Synthèse Et Caractérisation Structurale Des Oxydes Mixtes De Structure Pérovskite Srco1-Xcuxo3 (X=0-0,1-0,2-0,3), Mémoire De Master, Université de Biskra, Biskra.
- [7] V. M. Goldschmidt and T. Barth, "Skripter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat," *Nat. Kl*, vol. 8, 1926.
- [8] Wang, Z. L., and Z. C. Kang. "Perovskite and Related Structure Systèmes." *Functional and Smart Matériels*. Springer, Boston, MA, 93-149, (1998).
- [9] HOUARI M. « Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes » Thèse Doctorat. Université de Mostaganem. (2019).
- [10] Li, C.; Soh, K. C. K.; Wu, P. Formability of ABO3 perovskites. *J. Alloy Compd*, 372, 40–48, (2004).
- [11] Ball, C. J., et al. "Structures in the system CaTiO3/SrTiO3." *Journal of Solid State Chemistry* 139.2: 238-247, (1998).
- [12] Cheriet Abderrahmane, Étude théorique basées le premier principe des nouveaux matériaux pérovskites ABX₃. Thèse doctorat. Université de Laghouat. (2021).
- [13] M. Borowski, *Perovskites : structure, properties, and uses* : Nova Science Publishers Hauppauge, NY, 2010
- [14] G. Murtaza, R. Khenata, M. Khalid, and S. Naeem, "Elastic and optoelectronic properties of RbMF3 (M= Zn, Cd, Hg): A mBJ density functional calculation," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 410, pp. 131-136, 2013.
- [15] Megaw, Helen D., and C. N. W. Darlington. "Geometrical and structural relations in the rhombohedral perovskites." *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics*,

- Diffraction, Theoretical and General Crystallography 31.2 (1975): 161-173.
- [16] S.Geller , E.A.Wood, Acta Crystallogr. 9 (1956) 563.
- [17] I.Koriba, B.Lagoun, A.Cheriet, A.Guibadj, S.Belhadj, A.Ameur, L.Aissani et A.Alhussein"Structural, electronic, magnetic and mechanical properties of three LaMnO₃ phases: Theoretical investigations." Computational Condensed Matter (2021): e00592.
- [18] F.Z. Fadil, T. Lamcharfi, F.Abdi, and M.Aillerie, Cryst.Res. Technol. 46 4, 368 – 372 (2011).
- [19] J. W. Fergus, "Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors," Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 123, pp. 1169-1179, 2007.
- [20] Damjanovic, Dragan. "Piezoelectric properties of perovskite ferroelectrics: unsolved problems and future research." Annales de Chimie Science des Materiaux. Vol. 26. No. 1. No longer published by Elsevier, 2001. L. Viciu, O.V. Golub, J.B. Wiley, J. Solid State Chem. 175 (2003) 88.
- [21] Park, Hyojin, Chihyeon Ha, and Ju-Hyuck Lee. "Advances in piezoelectric halide perovskites for energy harvesting applications." *Journal of Materials Chemistry A* 8.46 (2020): 24353-24367.
- [22] L. Viciu, O.V. Golub, J.B. Wiley, J. Solid State Chem. 175 (2003) 88.
- [23] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995) 69.
- [24] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G.
- [25] K.Y. Li, D.J. Wang, F.Q. Wu, T.F. Xie, T.J. Li, Mater. Chem. Phys. 64 (2000) 269.
- [26] S. Huang, S. Feng, Q. Lu, Y. Li, H. Wang, C. Wang, Journal of Power Sources 251- 357-362 (2014)
- [27] Lemkadem N.Khenguia c. Haouamdi s. Etude bibliographique sur l'élaboration et caractérisation physico-chimique d'un Oxyde Mixte LaCrO₃, Mémoire de Master, Université EL-Oeud (2021)

CHAPITRE II

Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1 Introduction

La théorie quantique des solides pour un objet est l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent.

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger[1-2]. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, Nous avons fait des estimations approximatives.

Dans ce chapitre, nous aborderons différents niveaux d'approximations nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger.

II.2 L'équation de Schrödinger

Pour un corps solide constitué de N noyaux et Ne électrons. L'équation de Schrödinger généralisée s'écrit comme suit :

$$H \Psi = E \Psi \dots\dots\dots (II.1)$$

D'où :

H: Opérateur hamiltonien ;

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

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

II.3 L'opérateur Hamiltonien

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

$$H = T + U = (T_e + T_n) + (U_{e-n} + U_{e-e} + U_{n-n}) \dots\dots\dots (II.2)$$

Tel que :

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

$U_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|}$: L'énergie potentielle d'interaction noyau- noyau.

$U_{Ne} = \sum_{i,k} u_{ik} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$: L'énergie potentielle de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux.

e : la charge de l'électron.

M : Masse du noyau.

m : Masse de l'électron.

r_i, r_j : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

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

Δ_i est le Laplacien de $i^{ème}$ particule (électron ou noyau), définit de la manière suivante :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\psi = \left[\frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k + \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \right] \psi \quad (II.3)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (II.3) est impossible car cette équation contient $3N$ variables. Puisqu'un cm^3 d'un solide cristallin contient 10^{22} atomes, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. On commence par la première approximation qui est celle de Born-Oppenheimer [3]

II.4 Résolution de l'équation de Schrödinger

II.4.a. Approximation de Born-Oppenheimer :

La première approximation faite pour résoudre l'équation (II.1) est l'approximation adiabatique [4] faite en 1926 par Born et Oppenheimer. Elle se base sur la très grande différence entre les

masses des noyaux et des électrons. De ce fait, la relaxation électronique est instantanée par rapport au mouvement des noyaux. Alors on peut écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes ; une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique. Ainsi, et leur énergie cinétique est nulle ($T_N = 0$) et l'énergie potentielle U_{NN} devient une constante, L'Hamiltonien H de (II.3) devient ainsi :

$$H_{tot} = H_e + U_N \dots\dots\dots (II.4)$$

Tel que :

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{Ne} \dots\dots\dots (II.5)$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \psi = E_e \psi \dots\dots\dots (II.6)$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\psi_{sys}(r, R) = \chi(R)\Phi(r, R) \dots\dots\dots (II.7)$$

Où $\chi(\mathbf{R})$ sont la fonction d'onde nucléaire, et $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la fonction d'onde électronique. Avec les noyaux fixes dans la position R. La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux [5, 6].

L'énergie du système sera :

$$E_{sys} = E_{el} + V_{NN} \dots\dots\dots (II.8)$$

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction d'onde. 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.

II.4.b. Les approximations Hartree et Hartree-Fock :

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de Schrödinger est proposée par Hartree [5] Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \psi_3(r_3) \dots\dots \psi_N(r_N) \dots\dots\dots (II.9)$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale Ve-e du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock [7]

A proposer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde

$$\psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_1(x_2) & \dots & \dots & \varphi_1(x_N) \\ \varphi_2(x_1) & \varphi_2(x_2) & \dots & \dots & \varphi_2(x_N) \\ \varphi_3(x_1) & \varphi_3(x_2) & \dots & \dots & \varphi_3(x_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_N(x_1) & \varphi_N(x_2) & \dots & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \dots \dots \dots (II.10)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

En 1965, Walter Kohn et Pierre Hohenberg [8] ont proposé une nouvelle idée qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique, fonction plus simple et plus maniable.

Le concept de cette idée nommée DFT (Density Functional Theory) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de la densité de probabilité électronique qui minimise l'énergie du système. C'est en fait une idée ancienne datant principalement aux travaux de Thomas [8, 11] et de Fermi [12] exprimant toutes les contributions d'énergie totale en termes de la densité électronique.

II.5.a. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

 **Théorème 1 :**

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $U_{ext}(r)$, la densité est déterminée de manière unique (autrement dit, le potentiel externe est un comportement unique de la densité)

 **Théorème 2 :**

L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle (la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale) [13]

$$E[n_0(t)] \leq E[n(t)] \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

II.5.b. Les équations de Kohn et Sham :

D’après Kohn et Sham la résolution de l’équation de Schrödinger pour une seule particule s’écrit comme suit :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r_i)\right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \dots\dots\dots(\text{II.12})$$

Tel que :

$$V_{eff}(r_i) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \dots\dots\dots(\text{II. 13})$$

Ou la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \dots\dots\dots(\text{II. 14})$$

Les φ_i sont les états d'une seule particule.

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r)}{4\pi\epsilon_0} d(r) : (\text{Est le potentiel de Hartree d'électrons})$$

Équation de Schrödinger d'une seule particule ou le potentiel externe, potentiel d’échange-corrélation, et le potentiel de Hartree a été remplacé par le potentiel effectif défini en **(II.13)**. Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type. Jusqu’ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation [13]

II.6 Formulation de potentiel d’échange corrélation :

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d’exclusion de Pauli. La réduction d’énergie du gaz électronique réel vis-à-vis d’un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée énergie d’échange.

L’énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s’accompagne d’une augmentation de l’énergie cinétique du gaz électronique. La différence d’énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l’énergie d’échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée énergie de corrélation.

Elle peut exprimer par :

$$V_{XC}(r) = [T_e(r) - T'(r)][V_{int}(r) - V_H(r)] \dots\dots\dots(\text{II. 15})$$

$V_{XC}(r)$ est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree.

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément que possible V_{XC} dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général.

II.6.a. L'Approximation de la densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$. Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [14] ; qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \dots\dots\dots(\text{II.16})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots(\text{II.17})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de spin Locale (LSDA : local spin Density Approximation) ou l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \dots\dots\dots(\text{II.18})$$

II.6.b. L'Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA ou l'énergie E_{XC} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla_p(r)] dr^3 \dots\dots\dots(\text{II.19})$$

La GGA est donnée par différentes para métrisation, parmi elles celles de perdew et collaborateurs[15]

II.7 Résolution des équations de Kohn-Sham

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

On différencie ces méthodes selon :

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

Il existe deux grandes classes de potentiels :

- Les pseudo-potentiels
 - Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

Le potentiel d'échange-corrélation :

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

La base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde, on trouve les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités (OPW) [16, 17] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère s-p » des métaux simples. Et les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [18] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [19-20] applicables à une plus grande variété de matériaux. [21]

La méthode que l'on rencontre celle utilisée dans nos calculs, c'est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées "Linearized Augmented Plane Waves" (LAPW) [22].

II.7.a. La Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW (augmented plane wave) a été exposée par Slater dans son article [18]. Il propose qu'au voisinage des noyaux atomiques, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon $R\alpha$. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases

différentes selon la région considérée.

- **La région (S) :** correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{MT} , Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT.
- **La région (I) :** est la région interstitielle entre les sphères. Elle est décrite par une expansion d'ondes planes.

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

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par une fonction d'onde

S'écrit sous la forme [23]:

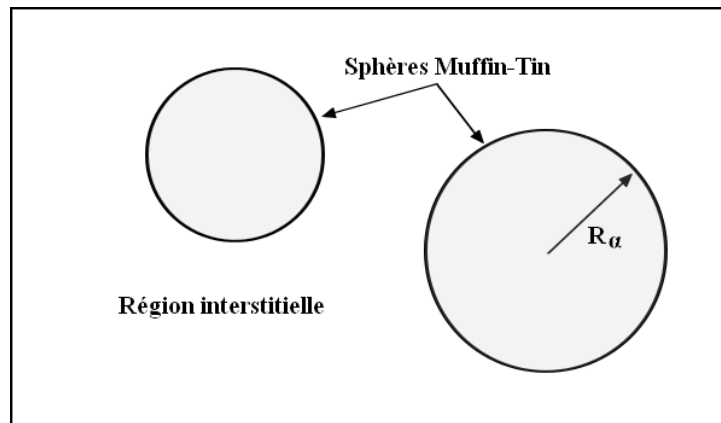


Figure II.1. Division d'une cellule unitaire en une région « muffin-Tin » et une région interstitielle I.

$$\Phi(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & \text{pour } r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r \in s \end{cases} \dots\dots\dots(II.20)$$

Où :

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

ω est le volume de la maille élémentaire,

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

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

G est le vecteur de l'espace réciproque,

Y_{lm} Sont les harmoniques sphériques,

C_G et A_{lm}^a Sont les coefficients d'expansion

u_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec [23]:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] ru_l(r) = 0 \dots\dots\dots(\text{II.21})$$

Avec V est la composante sphérique du potentiel. Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de [23]:

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2 ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 ru_2}{dr^2} \dots\dots\dots(\text{II.22})$$

Avec u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation muffin-tin (MT). [23].

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\omega u_l(R)}} \sum_G C_G j_l(|k + g|R) Y_{lm}^*(k + G) \dots\dots\dots(\text{II.23})$$

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 [24].

II.7.b. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

En 1975, Andersen [25] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode APW. En effet si on a calculé le u_l pour une certaine énergie E_l alors on peut faire un développement de type Taylor [23] :

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_l) \cdot \frac{\partial u_l}{\partial E} + 0(E - E_l)^2 \dots\dots\dots(\text{II.24})$$

Les fonctions de base sont alors une combinaison linéaire des fonctions radiales u_l et de leurs dérivées par rapport à l'énergie [26] :

$$\dot{u} = \frac{\partial u_l}{\partial E} |_{E=E_l} \dots \dots \dots (II.25)$$

Puis faire substituer les deux premiers termes du développement et les remplacer dans l'APW pour l'énergie E_l fixe, donne définition à LAPW. Et avec l'introduction du coefficient B_{lm} afin de déterminer la différence d'énergie $(E - E_l)$ on aura la définition finale de LAPW qu'est la sous la forme [23]:

$$\Phi(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & \text{pour } r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r \in S \end{cases} \dots \dots \dots (II.26)$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre les zones (S) et (I). On constate bien vite que si le paramètre E_l est égal à la valeur E nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées. La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $[A_{lm}(r)]$ et $[B_{lm} \dot{u}_l(r)]$ aux états du cœur est satisfaite uniquement si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie.

La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites, permet la détermination des moments angulaires de coupure (*cutoff*) l_{max} , et le (*cutoff*) des ondes planes utilisées G_{max} . La méthode LAPW fournit une base suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec énergies propres près de l'énergie de linéarisation. Pour limiter les fonctions de base pour la partie MT on choisit un critère : $l_{max} = R_{min} \cdot G_{max}$, généralement, on prend : $7 \leq l_{max} \leq 10$ [22].

II.8 L'Approche Correctif mBJ

Malgré les avantages et les facilités apportées avec les deux approximations (GGA et LDA), mais il reste un majeur inconvénient, c'est bien la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui n'est pas bien traité. Pour cette raison, Une méthode alternative pour mieux estimer le gap, la fonction hybride [16] qui est une fraction de l'échange exacte remplace une fraction de la LDA/GGA. Méthode trop lourde et n'est pas satisfaisante dans tous les cas alors on propose d'étudier une nouvelle version du potentiel d'échange a été proposée pour la première fois par Becke et Johnson [27], puis a été énoncée par Tran et Blaha [28, 29]. Il s'agit du potentiel mBJ <<modified Becke Johnson Potentiel >> (dit

aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans le code Wien2k.

Afin d'améliorer les résultats surtout la valeur du gap, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante [29]:

$$E_x^{mBj}(r) = CE_x^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(r)}{\rho(r)}} \dots \dots \dots (II.27)$$

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

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

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

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

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

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

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

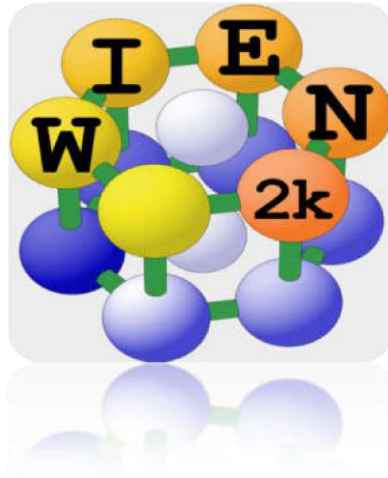
$$b(r) = \left[\frac{x^3(r) \cdot e^{-x(r)}}{8\pi\rho(r)} \right]$$

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

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

V_{cell} est le volume de la maille élémentaire, et A et B sont des paramètres ajustables (A=-0.012 (sans dimension) et B=1.023 Bohr^{1/2}) selon un ajustement aux bandes interdites expérimentales. Une valeur de c supérieure à 1 entraîne un potentiel moins négatif (moins attractif), en particulier dans les régions à faible densité. Il a été démontré que, pour les calculs de bande interdite, le potentiel TB-mBJ est aussi précis que les méthodes hybrides et GW qui sont beaucoup plus coûteuses [29].

II.9 Le code Wien2k



Historiquement, le code de simulation WIEN a été développé par P.Blaha et K.Schwartz de l'institut de chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche) [30]. Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2K. Le code Wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Il comporte plusieurs programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT.

La procédure de calcul passe par :

a- **Initialisation**

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

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

- ❖ **NN** : un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f , d'habitude pris égal à 2) et qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifier le chevauchement des sphères muffin tin.
- ❖ **SGROUP** : ce programme détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non équivalents et produit un nouveau fichier structural avec le type de

réseau approprié. Le fichier de sortie est appelé *case.struct-sgroup*.

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

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

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

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

b- Calcul auto-cohérent

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

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

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

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

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

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

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

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

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

c- Détermination des propriétés

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

II.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la théorie de la DFT et nous avons donné un aperçu sur les différentes approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) et celle de Becke et Johnson modifiée (TBmbj) qui permet de lever la sous-estimation du gap. A la fin de ce chapitre, nous avons aussi donné un aperçu sur le principe de fonctionnement du code Wien2k utilisé dans notre travail.

Références bibliographiques

- [1] Schrödinger, E. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, 385(13), 437-490. (1926).
- [2] Schrödinger, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, 28(6), 1049. (1926).
- [3] Kiréev, P., *La physique des semiconducteurs*. 2e édition, édition Mir. 1975, Moscou.
- [4] Born, M. and J.R. Oppenheimer, On the quantum theory of molecules. 1927.
- [5] White, S., G. Margues, and L. Sham, Effective-mass theory for electrons in heterostructures. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1982. **21**(2): p. 544-547.
- [6] Combes, J. M., Duclos, P., & Seiler, R.. The born-oppenheimer approximation. In *Rigorous atomic and molecular physics* (pp. 185-213). Springer, Boston, MA. (1981).
- [7] 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.
- [8] Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 1964. **136**(3B): p. B864.
- [9] Thomas, L. LH Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23, 542 (1927). in *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1927.
- [10] Fermi, E., Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 1927. **6**(602-607): p. 32.
- [11] Hohenberg, P. and W. Kohn, *Phys Rev B* 136: 864. doi: 10.1103/PhysRev. 136. B864, 1964.
- [12] Heyd, J., et al., Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. *The Journal of chemical physics*, 2005. **123**(17): p. 174101.
- [13] Perdew, J.P., et al., Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 1992. **46**(11): p. 6671.
- [14] Kohn, W., Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965); LJ Sham and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 1966. **145**: p. 561.
- [15] Vanderbilt, D. and R. King-Smith, Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge. *Physical Review B*, 1993. **48**(7): p. 4442.
- [16] J. C. Slater, « *Quantum iheory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [17] C. Herring, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169
- [18] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846

- [19] J. Kornnnga, *Physica* 13 (1947) 392
- [20] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.*, 124, (1961).1786
- [21] F. H. Hassan, Thèse de doctorat, Université de Metz (2000).
- [22] Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., & Trickey, S. B. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer physics communications*, 59(2), 399-415. (1990).
- [23] D.J. Singh Introduction to the LAPW Method. In: *Plane waves, Pseudo potentials and the LAPW Method*. Springer, Boston, MA. (1994),
- [24] F. Zhou, M. Cococcioni, C.A.Marianetti, D.Morgan, andG. Ceder, *Phys. Rev, B* 70 (2004)235121.
- [25] O.K. Andersen, *Phys. Rev B.* 12, (1975) 3060.
- [26] P. Blaha, K. Schwartz, G. Madsen, *Comp. Phys. Comm.* 147 (2006) 71.
- [27] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 124 (2006) 221101.
- [28] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, 102 (2009) 226401.
- [29] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, *Physical Review B* 85 (2012) 155109.
- [30] P. Blaha, K.Schwarz, P.Sorantin, and S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59,399(1990)

CHAPITRE III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

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

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

III.2. Structure des matériaux étudiés

La structure pérovskite idéale est cubique simple et appartient au groupe d'espace Pm-3m (No 221). Dans ce travail nous avons étudié deux composés ternaires de type oxydes pérovskites $MgXO_3$ (X= Zr ; Hf) .L atomes de Magnésium (Mg) occupent les sommets du cube, le Zirconium (Zr), et Hafnium (Hf) dans le centre, et l'atome d'oxygène (O) occupe les centres des faces du cube. Figure III-1

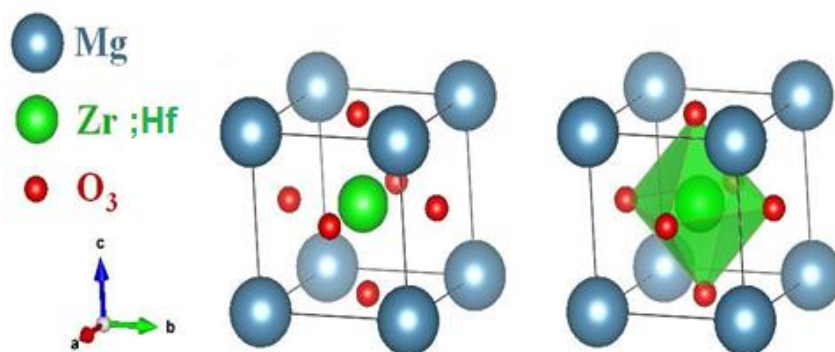


Figure III.1. la structure cristalline des composés $MgXO_3$ (X= Zr ; Hf)

Tableau III.1. : Les positions atomiques et la configuration électronique de chaque élément

Atomes	Positions	Configuration électronique
Mg	(0,0,0)	$1s^2 2s^2 3s^2 2d^6$
Zr	(1/2,1/2,1/2)	[Kr] $5s^2 4d^2$
Hf	(1/2,1/2,1/2)	[Xe] $4f^{14} 5d^2 6s^2$
O	(1/2,1/2,0),(1/2,0,1/2);(0,1/2,1/2)	$1s^2 2s^2 2p^4$

III.3. Détails de calcul

III. 3.1 Méthode de calculs

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

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

Après une étude de convergence, on trouve la valeur du nombre de points k est 120 (4000), et le produit $R_{MT} * K_{max}$ est 8.

Le choix particulier des rayons Muffin-Tin R_{MT} est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petites, afin d'assurer un nombre d'onde plane minime ce qui conduit à une convergence rapide. Tableau III.3.

Tableau III.2. : paramètres des rayons RMT utilisés dans les calculs.

Composé	R_{MT} (a.u)			
	Mg	Zr	Hf	O
MgZrO ₃	2.5	2.1	/	1.6
MgHfO ₃	2.5	/	2.1	1.6

III.4 Propriétés structurales

Une structure optimisée correspond à une énergie minimale, c.-à-d. pour atteindre cette structure, on doit calculer la variation de l'énergie (E) en fonction du volume (V). Nous avons effectué une optimisation structurale sur les pérovskites MgXO₃ (X= Zr ; Hf).les paramètres de réseau à l'équilibre sont calculés, en utilisant l'équation de Murnaghan [5] donnée par :

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

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

$$B = V_0 \frac{d^2E}{dV^2} |_{V = V_0} \dots\dots\dots (III-2)$$

Le module compression à l'équilibre et B' est son dérivé par rapport à la pression.

Dans les figures III.2 et III.3 Ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés MgXO₃ (X= Zr et Hf)., en utilise l'approximation GGA-WC comme potentiel d'échange et de corrélation.

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

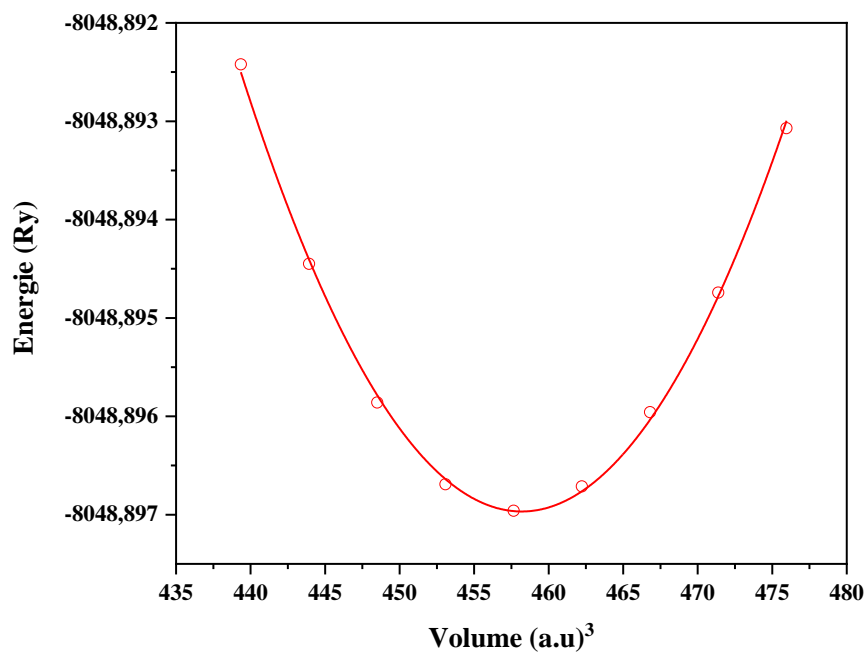


Figure III.2. Variation de l'énergie en fonction de volume du matériau MgZrO₃ par l'approximation WC-GGA

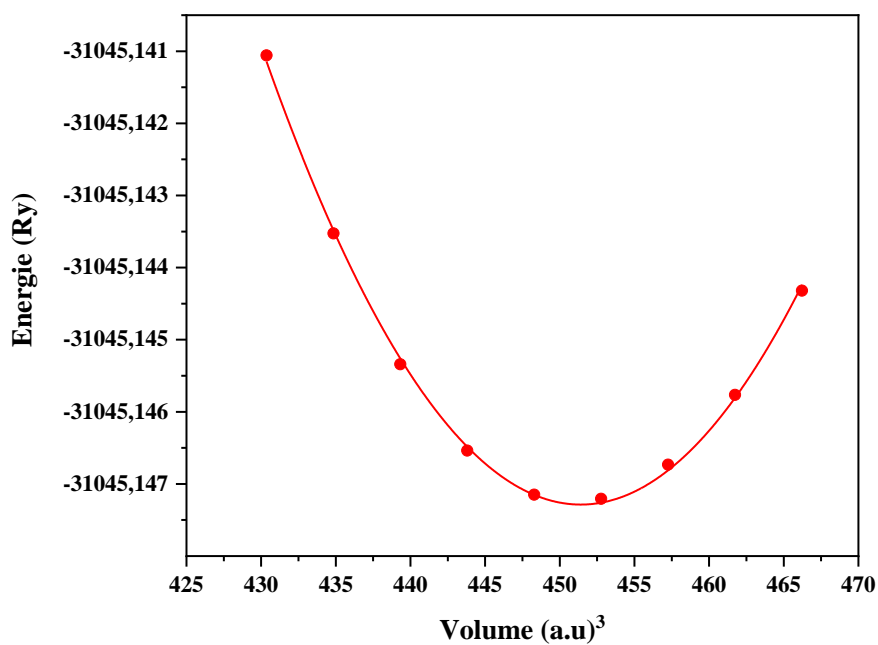


Figure III.3. Variation de l'énergie en fonction de volume du matériau MgHfO₃ par l'approximation WC-GGA.

Tableau III.3 : Paramètre du réseau a , module de compressibilité B , en utilisant l'approximation WC-GGA pour les matériaux étudiés

Composé	Fonctionnelle	a (Å)	B (Gpa)	B' (Gpa)	E_0 (eV)
MgZrO₃	Présent (WC-GGA).	4.0782	168.41	4.36	-8048.896961
	Exp.	/	/	/	/
	Autre Calc.	4.08[8] 4,13 [7]	168.90[8]	/	/
MgHfO₃	Présent (WC-GGA).	4.058	177.36	4.31	-31045.147248
	Exp.	/	/	/	/
	Autre Calc.	4.04[6] 4.05[7]	168.22[6]	/	/

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

III.5. Propriétés électroniques

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

III.5.1. Structure des bandes

Le réseau réciproque associé à la structure de type pérovskite idéale est cubique simple. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure III.4. Les points de haute symétrie sont : Γ : π/a (0.0.0), X : π/a (1.0.0), M : π/a (1.1.0) et R : π/a (1.1.1).

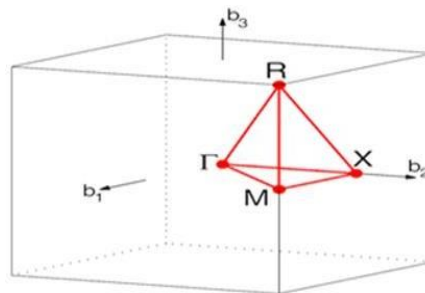


Figure III.4. La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.

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

- La structure des bandes du MgZrO_3 obtenues par les deux approximations que ce composé à une énergie de gap 0.928 (eV) par l'approximation **WC-GGA**. D'autre par l'approximation **mBJ** à une énergie de gap 3.594 (eV) ; montre que y a un gap indirect entre les points de haute symétrie (Γ -M) avec une énergie 0.928 (eV) ce qui indique que ce matériau semi-conducteur par l'approximation **WC-GGA** et isolant par l'approximation **mBJ**.
- La structure des bandes du MgHfO_3 obtenues par les deux approximations que ce composé à un une anergie de gap 0.993 (eV) par l'approximation **WC-GGA**. D'autre par l'approximation **mBJ** à une énergie de gap 3.668 (eV) ; montre que y a un gap indirect entre les points de haute symétrie (Γ -M) avec une énergie 0.993 (eV) ce qui indique que ce matériau semi- conducteur par l'approximation **WC-GGA** et isolant par l'approximation **mBJ**.

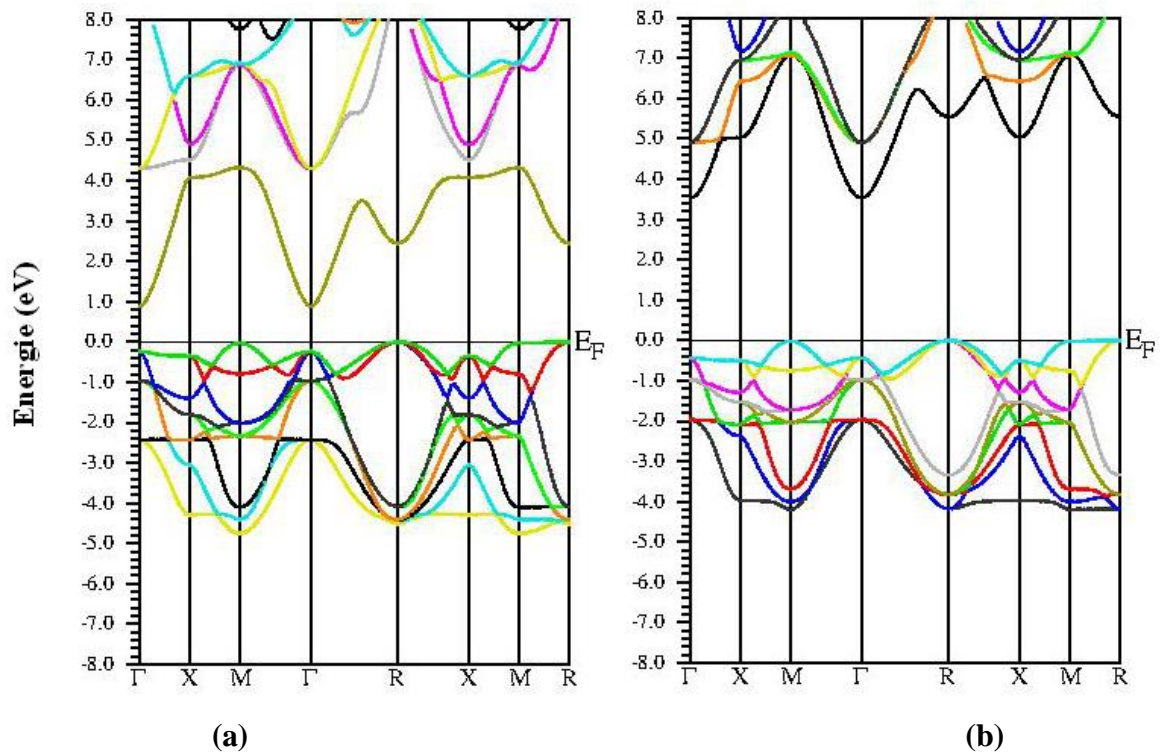


Fig. III.5. La structure des bandes du composé $MgZrO_3$ en utilisant : (a) GGA-WC, (b) mBJ

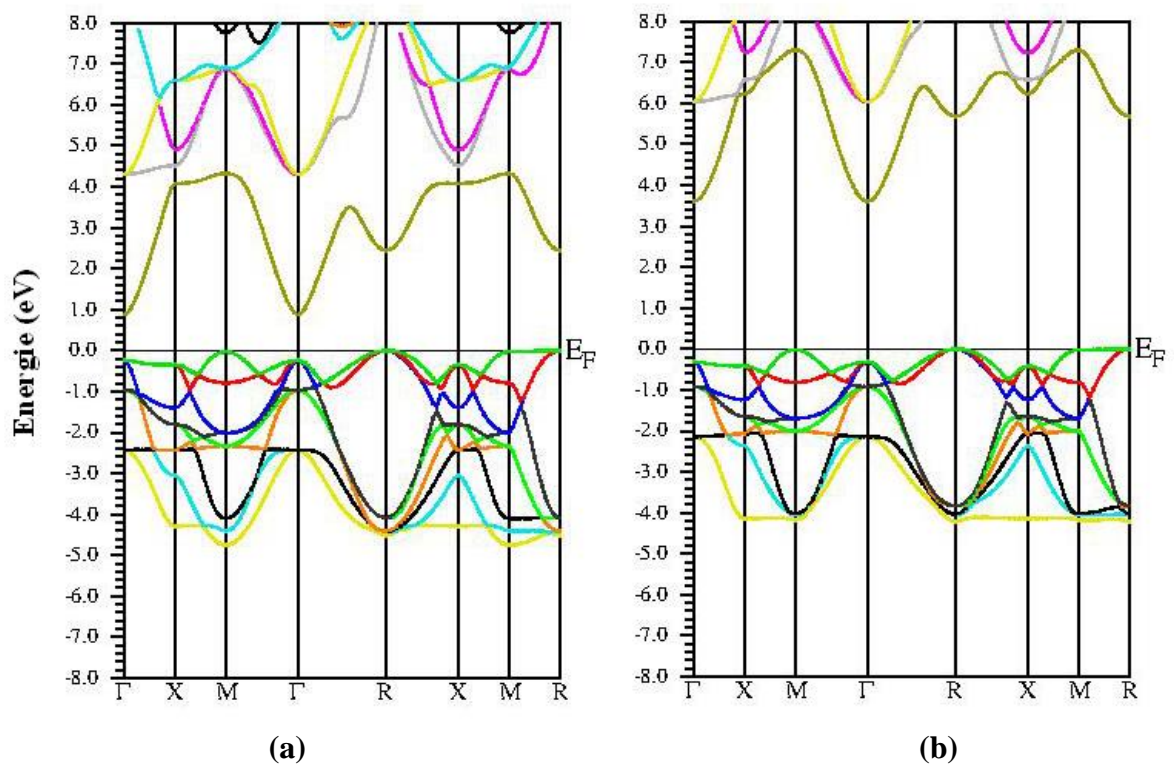


Fig. III.6. La structure des bandes du composé $MgHfO_3$ en utilisant : (a) GGA-WC, (b) mBJ

III.5.2. La densité d'états (DOS)

Afin de mieux comprendre la structure électronique des matériaux étudiés, nous avons complété les spectres de la structure de bandes électroniques par les diagrammes des densités d'états électroniques correspondantes. L'analyse des courbes des densités d'états partielles d'un matériau permet de connaître les états électroniques contribuant aux différents pics et sous-bande es de la densité d'états totale du matériau.

Nous avons tracé les densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS), les résultats sont représentés sur la figure III.7. Pour le composé MgZrO_3 et la figure III.8 pour le composé MgHfO_3 , respectivement.

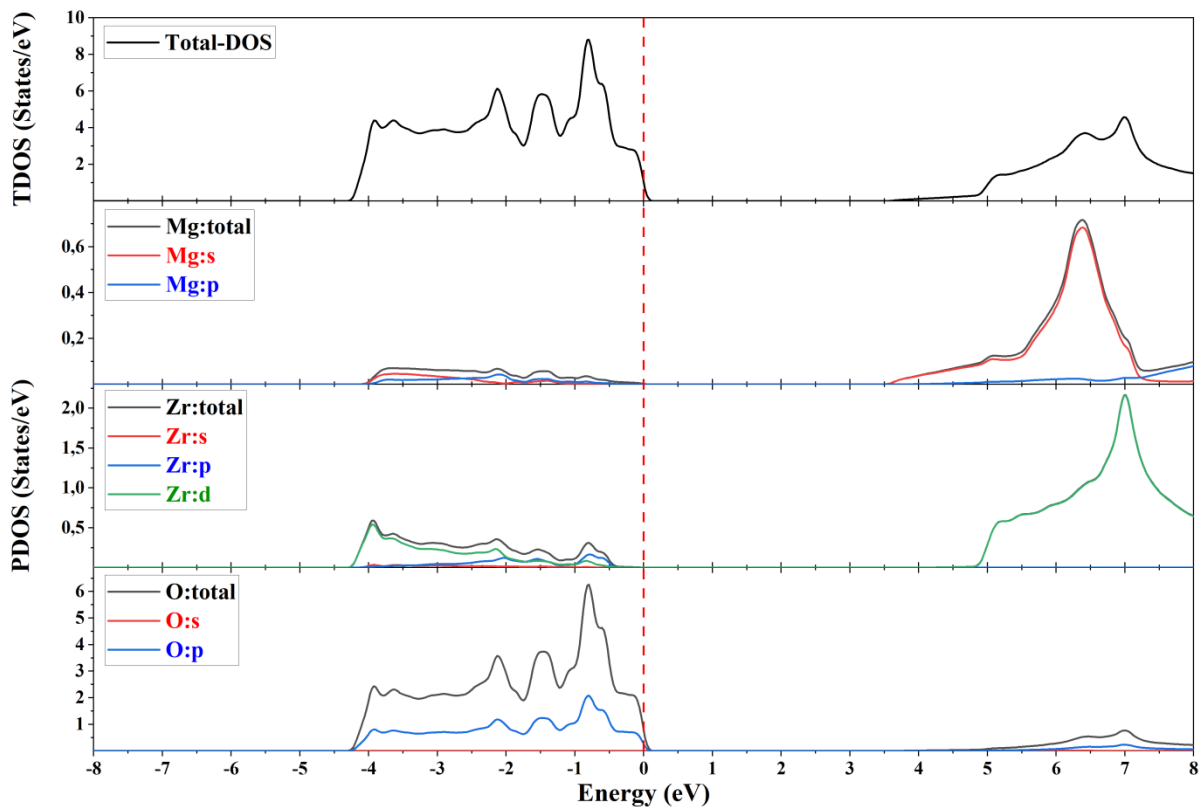


Figure III.7. Les densités d'état total et partiel (TDOS et PDOS) pour MgZrO_3

Tableau III.4 : Localisation des gammes énergétiques et contributions des états électronique pour $MgZrO_3$.

Régions	Intervalle et contribution des états (mBJ)	
BV₁	De [-4.35, 0] eV	Dans cette région Nous trouvons une grande contribution l'état de d-Zr et l'état p de l'atome O. (Hybridation de d-Zr et p-O)
BC₁	De [3.51, 8] eV	Dans cette région Nous trouvons une grande contribution l'état de d l'atome Zr et l'état de s atome Mg. (Hybridation de d-Zr et s-Mg)

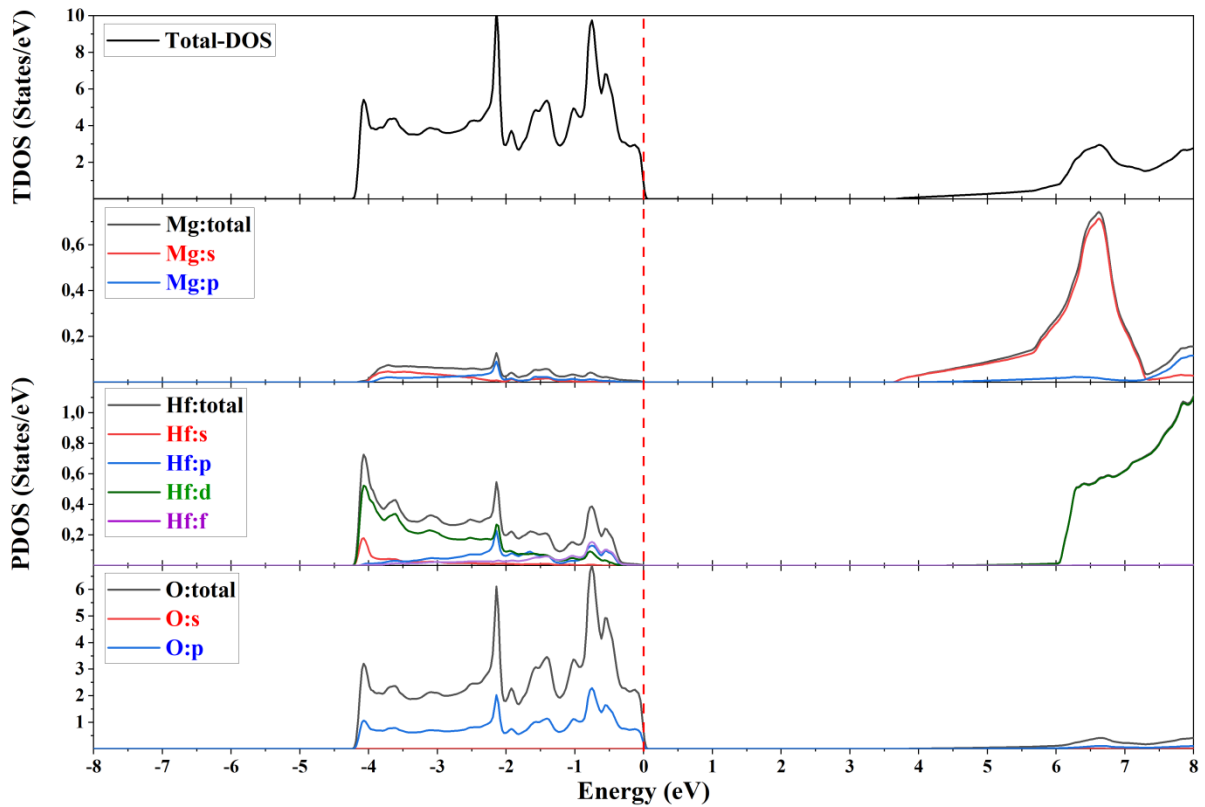


Figure III.8. Les densités d'état total et partiel (TDOS et PDOS) pour $MgHfO_3$.

Tableau III.5 : Localisation des gammes énergétiques et contributions des états électronique pour MgHfO₃

Régions	Intervalle et contribution des états (mBJ)	
BV ₁	De [-4.35, 0] eV	Dans cette région Nous trouvons une grande contribution l'état de (d- f) - Hf et l'état de p atome O. (Hybridation de (d- f) - Zr et p-O)
BC ₁	De [3.63, 8] eV	Dans cette région Nous trouvons une grande contribution l'état de d- Hf et l'état de s atome Mg. (Hybridation de d- Hf et s-Mg)

III.6 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe, $\epsilon(\omega)$, qui représente la réponse d'un système à un champ électromagnétique externe. En effet, lors de l'interaction d'un matériau avec une onde, la réponse du matériau est gouvernée par sa fonction diélectrique complexe (ou permittivité) ϵ . La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer différentes fonctions optiques telles que la réflectivité $R(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'absorption $L(\omega)$ et permet donc de prévoir le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau.

III.6.1. La fonction diélectrique :

La fonction diélectrique est connue pour décrire la réponse optique du milieu à toutes les énergies de photons $E = h\nu$.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \dots \dots \dots (III.3)$$

La partie imaginaire ϵ_2 traduit l'absorption du matériau et elle est directement liée à la structure de bande électronique du matériau, tandis que la partie réelle ϵ_1 est liée à la polarisation du milieu. Les calculs du spectre électronique ont été effectués pour un rayonnement d'énergie dans l'intervalle 0 à 20 eV.

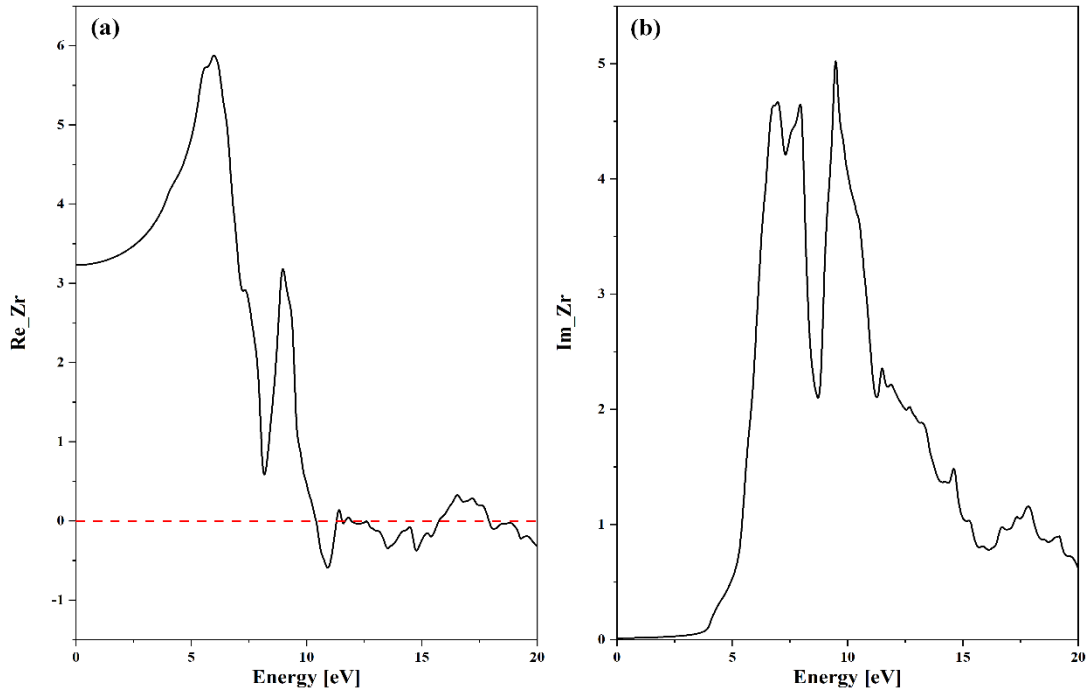


Figure III.9 : La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé $MgZrO_3$

La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ est représentée sur la Figure.III.9.a. Elle explique largement la polarisabilité électronique de ce matériau. Dans l'intervalle d'étude 0 à 20 eV, il y a la présence d'une région négative localisée entre (10,34-11,35) eV et (12,7-15,72) eV. Ceci signifie qu'une partie de l'onde électromagnétique se propage à la surface de notre matériau (la dispersion est nulle), ce qui explique l'augmentation de l'absorption dans ces gammes d'énergie.

La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$, obtenue à partir de la partie réelle a pour valeur $3.25(F.m^{-1})$. Ces résultats confirment clairement l'anisotropie des propriétés optiques en fonction de fréquence. À partir de la limite de fréquence zéro, la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ commence à accroître pour atteindre la valeur maximale de $5,87(F.m^{-1})$ à $6,02$ eV.

Les différents pics apparaissant dans la partie imaginaire sont liés aux énergies de transition directe des électrons de différents niveaux occupés de la bande de valence vers des états inoccupés de la bande de conduction.

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ (figure.III.9.b.), est capable de nous informer sur le taux d'absorption de matériau $MgZrO_3$. Le seuil d'énergie de la fonction diélectrique est à 3.51 eV. C'est exactement la valeur du gap de structure de bande calculée avec TB-mBJ.

D'après cette figure, de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, il est clair qu'il existe de forts pics d'absorption situés à 6.85, 7.91 et 9.45 eV, ces pics reflètent certaines transitions entre différentes orbitales, et on peut reconnaître que les pics autour de 6-10 eV sont principalement dus aux transitions des bandes de valence (p-O) aux bandes de conduction (d-Zr, s-Mg).

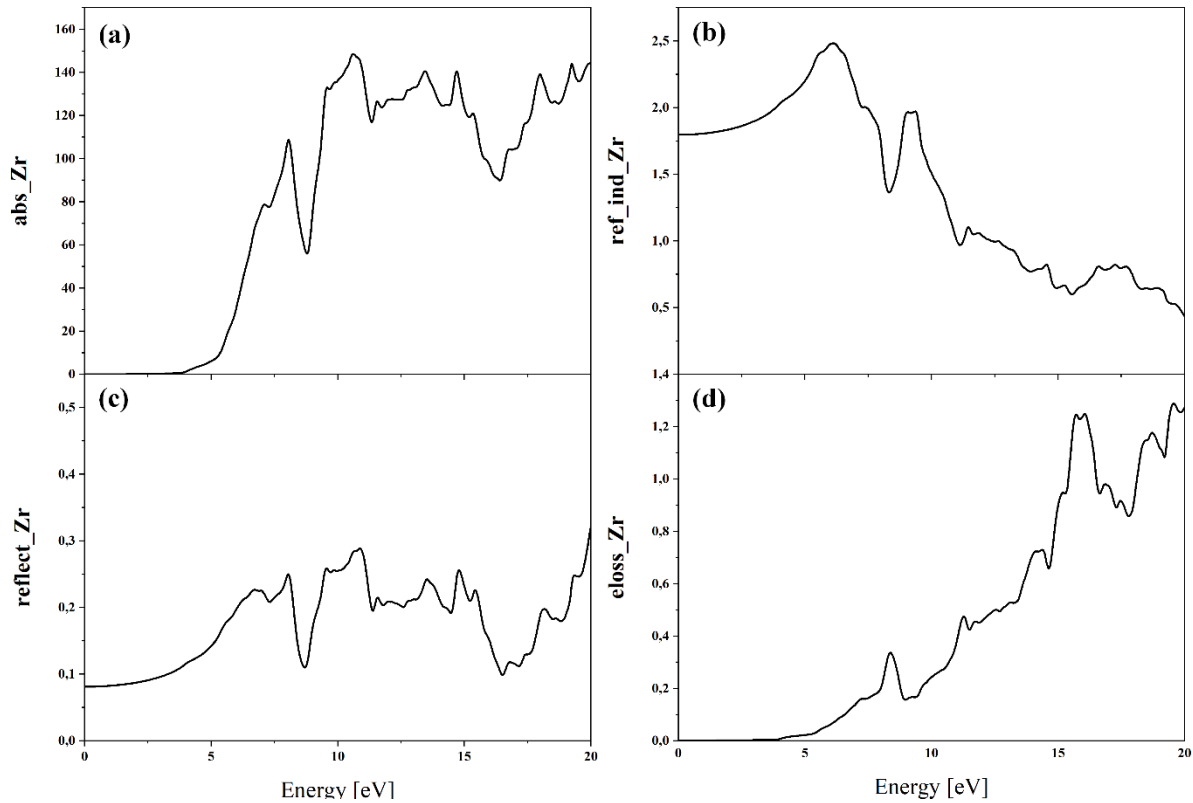


Figure III.10 : Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV): (a) absorption α , (b) l'indice de réfraction n , et (c) la réflectivité R , et (d) la perte d'énergie L du composé $MgZrO_3$.

Le coefficient d'absorption α enregistre sa valeur maximale $148 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ à 10.67 eV. On a pu constater aussi que notre matériau est totalement transparent dans la gamme 0 à 3.85 eV, ne peut pas absorber la lumière en dessous des valeurs du gap de bande d'énergie. Le seuil d'absorbance se situant à 3.5 eV alors qu'au-delà de cette valeur, l'absorption croît rapidement. On peut conclure que notre matériau est hautement absorbant dans la gamme ultraviolette (Vacuum UV), peut être utilisé dans les détecteurs comme spectrophotomètre ultraviolet ou bien dans la technologie spatiale.

L'indice de réfraction calculé $n(\omega)$ dans la plage d'énergie 0-20 eV est représenté sur la figure III.10.b. D'après cette figure l'indice de réfraction statique $n(0)$ est de 1.80. L'indice de réfraction maximum se trouve dans la transition indirecte de la bande de valence à la bande de

conduction. Après cette valeur de crête, l'indice de réfraction diminue par rapport aux énergies plus élevées, ceci est dû au fait que les photons de plus haute énergie sont absorbés par le matériau et que ce dernier devient progressivement opaque.

Les spectres d'évolution de la réflectivité en fonction de l'énergie sont montrés sur la Figure III.10.c. La réflectivité $R(\omega)$ de fréquence zéro est de 8,3 %. La valeur de réflectivité maximale est d'environ 31,4% à 20 eV.

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est représentée sur la Figure.III.10. d, il est évident à partir de cette figure que pour un photon ayant une énergie inférieure à la bande interdite d'un matériau, aucune perte d'énergie ne se produit, ce qui signifie qu'aucune dispersion ne se produit. On observe dans la gamme d'énergie 15-20 eV que la perte d'énergie est maximale, où il y a deux pics à 15,7 eV et 19.53 eV. Le premier pic dans le spectre de perte d'énergie correspond à la résonance du plasma.

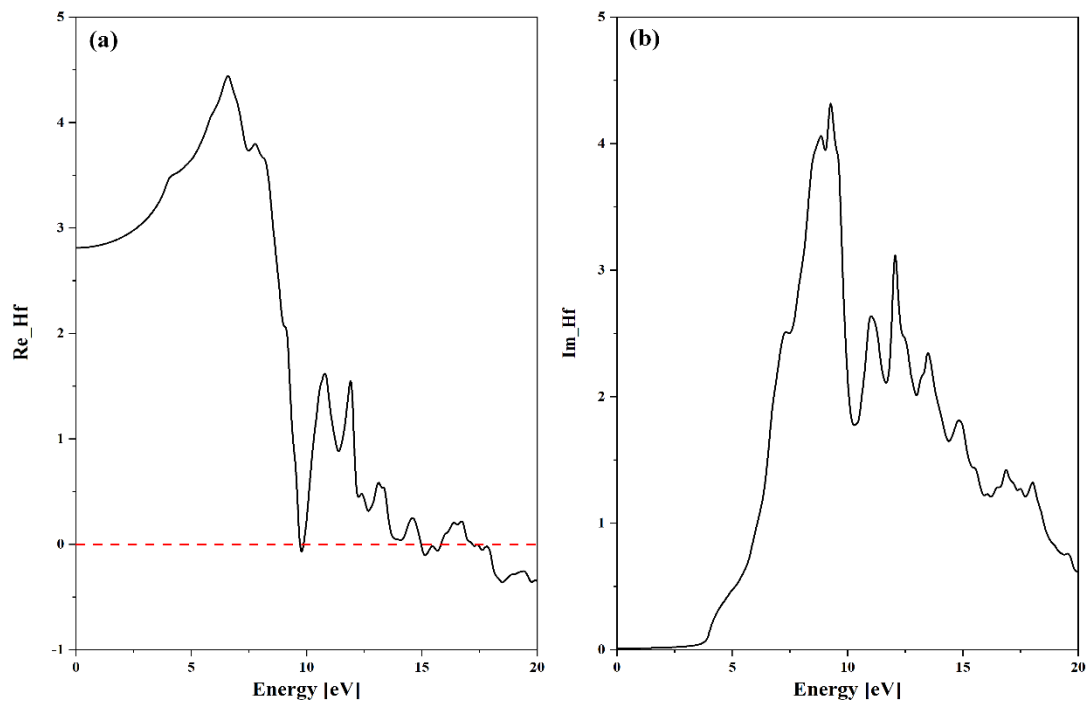


Figure III.11. La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé $MgHfO_3$

La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont représentées sur la Figure.III.11. (a et b respectivement), dans l'intervalle d'étude 0 à 20 eV, il y a la présence d'une région négative localisée à partir de l'énergie 17,88 eV. Ceci signifie qu'une partie de l'onde électromagnétique se propage à la surface de notre matériau (la dispersion est nulle), donc une augmentation d'absorption dans la gamme ultraviolette foncé.

La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$, obtenue à partir de la partie réelle a pour valeur 2.81 (F.m⁻¹). Ces résultats confirment clairement l'anisotropie des propriétés optiques. À partir de la limite de fréquence zéro, la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ commence à accroître pour atteindre la valeur maximale de 4,42 (F.m⁻¹) à 6,55 eV.

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ (figure.III.11.b.), est capable de nous informer sur le taux d'absorption de matériau MgHfO₃. Le seuil d'énergie de la fonction diélectrique est à 3.63 eV. C'est exactement la valeur du gap de structure de bande calculée avec TB-mBJ.

D'après cette figure, de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, il est clair qu'il existe de forts pics d'absorption situés à 9.24 ; 10,96 et 12.06 eV, ces pics reflètent certaines transitions entre différentes orbitales, et on peut reconnaître que les pics autour de 9-12.5 eV sont principalement dus aux transitions des bandes de valence (p-O) aux bandes de conduction (d-Hf, s-Mg).

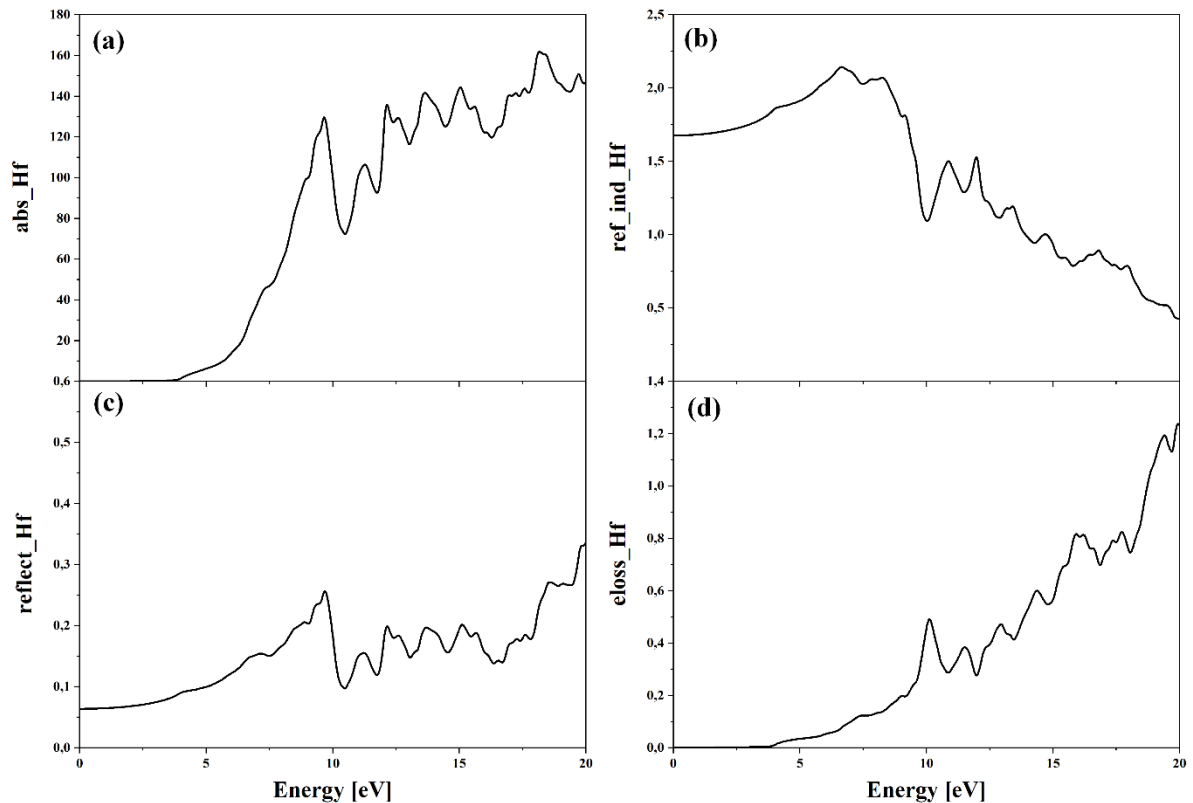


Figure III.12 : Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV): (a) absorption α , (b) l'indice de réfraction n , et (c) la réflectivité R , et (d) la perte d'énergie L du composé MgHfO₃.

Le coefficient d'absorption α enregistre sa valeur maximale 161.10^4 cm^{-1} à 18.1 eV. On a pu constater aussi que notre matériau est totalement transparent dans la gamme 0 à 3.85 eV, ne peut pas absorber la lumière en dessous des valeurs du gap de bande d'énergie. Le seuil

d'absorbance se situant à 3.64 eV alors qu'au-delà de cette valeur, l'absorption croît rapidement. On peut conclure que notre matériau est hautement absorbant dans la gamme ultraviolette (Vacuum UV), peut être utilisé dans les détecteurs comme spectrophotomètre ultraviolet ou bien dans la technologie spatiale.

L'indice de réfraction calculé $n(\omega)$ est représenté sur la figure III.12.b. D'après cette figure l'indice de réfraction statique $n(0)$ est de 1.68. L'indice de réfraction maximum se trouve dans la transition indirecte de la bande de valence à la bande de conduction.

Les spectres d'évolution de la réflectivité en fonction de l'énergie sont montrés sur la Figure III.12.c. La réflectivité $R(\omega)$ de fréquence zéro est de 6,4 %. La valeur de réflectivité maximale est d'environ 33,72 % à 20 eV.

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est représentée sur la Figure.III.12. d, il est évident à partir de cette figure que pour un photon ayant une énergie inférieure à la bande interdite d'un matériau, aucune perte d'énergie ne se produit, ce qui signifie qu'aucune dispersion ne se produit. On observe dans la gamme d'énergie 10-20 eV que la perte d'énergie est maximale, où il y a deux pics à 10.1 eV et 20 eV. Le premier pic dans le spectre de perte d'énergie correspond à la résonance du plasma.

Références bibliographiques

- [1] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J “WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties” edn Schwarz K (Vienna: Vienna Technological University). (2001).
- [2] Hayatullah, Murtaza, R Khenata, S Naeem, M N Khalid and S Mohammad Chin. Phys. Lett. 30 097101. (2013).
- [3] David Koller, Fabian Tran and Peter Blaha Phys. Rev. B 83 195134. (2011).
- [4] Tran F and Blaha P Phys. Rev. Lett. 102 226401. (2009).
- [5] Murnaghan F D Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 244. (1944).
- [6] Muhammad Rashid, Farooq Aziz, Q. Mahmood, Nessrin A. Kattan, A. Laref «Pressure-Induced Modifications in the Optoelectronic and Thermoelectric Properties of MgHfO₃ for Renewable Energy Applications. (2021).
- [7] Vermaa, A.S.; Jindal, V.K.: Lattice constant of cubic perovskites. J. Alloys Compounds 485, 514–518. (2009).
- [8] N.A. Noora, M. Rashidb, , Q. Mahmoodc, B. Ul Haqde, M.A. Naeemf, A. Larefg " Optoelectronic pressure dependent study of MgZrO₃ oxide and ground state thermoelectric response using Ab-initio calculations.(2019).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans le présent travail, les calculs des propriétés structurales et optoélectroniques des composés $MgXO_3$ ($X= Zr ; Hf$) dans la phase cubique ont été effectués en utilisant une méthode *ab-initio* dite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) et en utilisant deux approximations à savoir l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) et l'approximation de modification Beck-Johnson (TB-mBJ) pour le but de déterminer le potentiel d'échange et de corrélation qui sont implémentées dans le code de calcul Wien2k.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales à l'équilibre en déterminant les paramètres du réseau A , le module de compressibilité de B et sa dérivée B' du réseau à l'aide de l'approximation WC-GGA, ainsi les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs théoriques étudiées précédemment.

Nos calculs ont révélé que les matériaux $MgXO_3$ ($X= Zr ; Hf$) sont des semi-conducteurs de large gap, et il a également révélé la présence de gap énergétiques indirectes ($M-\Gamma$). Les densités d'états des deux matériaux $MgZrO_3$ et $MgHfO_3$ nous confirment que nos matériaux ont un comportement semi-conducteur de large gap. Cette nature est attribuée principalement pour la technologie des LED et les photodétecteurs.

Nos calculs nous ont permis de tracer les courbes des propriétés optiques en fonction de l'énergie, tel que l'absorption α , l'indice de réfraction n , la réflectivité R et la perte d'énergie L du composé $MgXO_3$ ($X= Zr$ et Hf). Nous avons également calculé les valeurs $n(0)$ et $\epsilon(0)$.

Finalement, les résultats de nos travaux apparaissent très satisfaisants en comparaison avec les résultats des études précédentes. Les résultats obtenus sont tellement encourageants qu'ils nous permettront dans le futur de prédire de nouvelles propriétés de ces matériaux telles que les propriétés élastiques et thermodynamiques. Ainsi, nous espérons que notre étude théorique motivera les chercheurs pour étudier ces propriétés expérimentalement.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude théorique des composés pérovskites basées sur la méthode des ondes planes Augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) réalisée par dans un programme wien2k, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques. Les propriétés des deux composés $MgZrO_3$ et $MgHfO_3$ et le potentiel d'échange et de liaison ont été traités à l'aide de diverses approximations (WC-GGA) (TB-mBJ). Les résultats obtenus ont montré que les propriétés structurales telles que la constante de réseau, le coefficient de compression et sa dérivée sont en bon accord avec les résultats théoriques précédents, Pour les propriétés électroniques nos résultats indiquent que les composés étudiés possèdent un caractère semiconducteur de large gap.

Mots clés :

Pérovskites, $MgXO_3$, DFT, FP-LAPW, Propriétés structurales, Propriétés optique

الملخص

قمنا في هذا العمل بانجاز دراسة نظرية للمركبات البيروفسكايت بالاعتماد على طريقة الامواج المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في اطار نظرية تابعة لكثافة (DFT) المنجزة في برنامج wien2k, لتعيين الخواص البنيوية والالكترونية والضوئية للمركبين $MgZrO_3$, $MgHfO_3$ وتم معالجة كمون التبادل والارتباط باستعمال مختلف التقريبات (WC-GGA) و (TB-mBJ) و مكنتنا النتائج المحصل عليها ان الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط ومشتقه تتوافق و بشكل جيد مع النتائج النظرية السابقة . بالنسبة للخصائص الإلكترونية، تشير نتائجنا إلى أن المركبات التي تمت دراستها لها طابع أشباه الموصلات واسعة الفجوة.

الكلمات المفتاحية:

بيروفسكايت ، $MgXO_3$ نظرية دالية للكثافة ، FP-LAPW, الخصائص البنيوية، الخصائص الضوئية

Abstract

In this work, we carried out a theoretical study of perovskite compounds based on the Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method within the framework of the density functional theory (DFT) carried out by wien2k program, to determine structural, electronic and optical properties. The properties of the two compounds $MgZrO_3$ and $MgHfO_3$ and the exchange and binding potential were treated using various approximations (WC-GGA) (TB-mBJ) The results obtained showed that the structural properties such as the lattice constant, the compression coefficient and its derivative are in good agreement with previous theoretical results. For the electronic properties, our results indicate that the compounds studied have a wide-gap semiconductor character.

Key words:

Perovskite, $MgXO_3$, DFT, FP-LAPW, Structural properties, Optical properties
