



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE: DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT : D'ELECTRONIQUE

MEMOIRE DE MASTER

Réalisé par : SEBTI Fatima Zahra

DOMAINE : Science et technologie

FILIERE : ELECTRONIQUE

OPTION : Instrumentation

Thème

**Etude des propriétés structurales, électroniques
élastiques et optiques de quelques matériaux
pérovskites**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
GUEFFAF Hamza	MCA	Encadrant
SEGHIER Tahar	Pr	Président
BIRANE Mouhoub	MCA	Examineur

Promotion : 2020/2021

ملخص :

تقدم هذه دراسة نموذج، تقوم على الحساب ab-initio للخصائص الإلكترونية الميكانيكية والضوئية للمواد البيروفسكايت، والتي تعد مرشح واعد في العديد من المجالات. أجريت العملية الحسابية في الإطار العام لنظرية الكثافة الوظيفي (DFT). نتائجا موثقة وتمت مقارنتها مع البيانات النظرية والتجريبية وهي في توافق جيد جدا مع تلك التجريبية.

Résumé :

Ce manuscrit présente une étude modélisatrice, porte sur l'élaboration des calculs ab-initio des propriétés électroniques, structurales, mécaniques et optique des pérovskites, qui sont des candidats prometteurs dans de nombreux domaines. Le calcul a été mené dans le cadre général de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), le formalisme du pseudo potentiel et des ondes planes (PW-PP). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). Nos résultats son documentés et comparés avec les donné théoriques et expérimentales et ils sont en très bon accord avec celle de l'expérimental.

Abstract

This manuscript present a modeling study, deals with the elaboration of ab-initio calculations of the electronic, structural, mechanical and optical properties of perovskites, which are promising candidates in many areas. The calculations were carried out in the general framework of the functional density theory (DFT), the formalism of the pseudo potential and plane waves (PW- PP). The exchange and correlation energy is evaluated as part of the generalized gradient approximation (GGA-PBE). Our results are documented and compared with theoretical and experimental data and they are in very good agreement with that of the experimental.

Dédicaces

Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce travail

À mes très chers parents Abderrahmane et Halima

Quoique je dise, quoique je fasse, et quoique j'écrive, je ne saurais Exprimer ma gratitude, mon amour et l'affection que j'ai pour vous. Sans votre aide je n'aurais jamais pu atteindre le niveau que j'ai atteint aujourd'hui. Ma grande joie est de vous voir heureux et fière dans ce jour.

À Ma chère sœur Soumia

Et

Mes chers frères Oussama, Mohamed et Mehdi

Que dieu vous bénisse et vous prête une vie pleine de santé, de succès et de bonheur. Que la vie ne puisse jamais nous séparer.

À mes amies wiam, Aroua, youssra et massouda.

Sebtí Fatíma Zahra

Remerciements

Tout d'abord, je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.

*Ainsi, Je tiens également à exprimer nos vifs remerciements les plus sincères à mon encadrant **Dr. Geuffaf Hamza**, Pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientation très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.*

*Je suis vivement reconnaissante à l'ensemble des membres du jury professeur **Seghier Taher** et **Dr BIRANE Mouhoub**, pour l'intérêt qu'elles ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

J'associe à ces remerciements l'ensemble de personnel de laboratoire de recherche, pour l'aide matériel et moyen qu'ils ont mis à ma disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.

Je remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement mes parents, ma sœurs et mes frères qui m'ont toujours aidé et encouragé.

Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat

Nomenclature

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

R_i : rayon ionique.

\hat{H} : opérateur Hamiltonien.

Ψ : La fonction d'onde multiparticules.

E : représente l'énergie totale du système

T_N : l'énergie cinétique nucléaire

T_e : l'énergie cinétique électronique.

U_{NN} : l'interaction coulombienne répulsive inter-noyaux

U_{ee} : l'interaction Coulombienne répulsive inter-électrons.

U_{Ne} : l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux.

m : la masse d'un électron.

M : la masse du noyau.

Z : la charge du noyau.

LDA : l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*).

LSDA : Approximation de la densité de spin locale (*Local Spin Density Approximation*).

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

PW : Onde plane (*Plane Wave*).

PP : le formalisme du pseudo potentiel (*Pseudo-potential*)

E_c : l'énergie de coupure.

V_{xc} : Energie d'échange-corrélation (*Exchange-Correlation energy*).

E_g : l'énergie de gap.

E_F : le niveau de fermi.

VBM : le maximum de la bande de valence.

CBM : le minimum de la bande de conduction.

DOS : La densité d'état électronique (*Density of states*).

PDOS : La densité d'état électronique partielle (*Partial density of states*).

Nomenclature

TDOS : La densité d'état électronique total (*total density of states*).

C_{ij} : Le module d'élasticité.

ε₁ : La partie réelle de la Fonction diélectrique.

ε₂ : La partie imaginaire de la Fonction diélectrique.

I (ω) : coefficient d'absorption.

L (ω) : le spectre de perte d'énergie.

n (ω) : indice de réfraction.

R (ω) : la réflectivité .

G Module de cisaillement (*Shear modulus*).

E Module de Young (*Young Modulus*).

ν Coefficient de Poisson (*Poisson coefficient*).

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les pérovskites	
I. Introduction.....	4
II. Structure pérovskite idéale.....	4
III. Critère de stabilité de la structure pérovskite.....	5
III.1. L'iconicité des liaisons	6
III.2. Facteur de Goldschmidt.....	6
IV. Classes des pérovskites.....	8
IV.1. Pérovskite orthorhombique.....	8
IV.2. Pérovskite rhomboédrique.....	9
IV.3. Pérovskite tétragonal.....	10
IV.4. Pérovskite hexagonal.....	11
IV.5. Pérovskite cubique.....	12
IV.6. Pérovskite monoclinique et triclinique.....	13
V. Domaines d'applications des pérovskites.....	14

V.1 Les piles à combustible.....	14
V.2.Pérovskites en biomédicale.....	15
V.3.Les cellules solaires à pérovskite.....	16
V.4. Diode électroluminescentes en pérovskite.....	17
V.I Conclusion.....	18
Références.....	19

Chapitre II : Le cadre théorique

I. Introduction	22
II. Base de la chimie quantique.....	22
II.1.Equation de Schrödinger	22
II.2.Approximation de Born-Oppenheimer.....	23
II.3 Approximation de Hartree et Hartree-Fock.....	24
III. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	25
III.1. Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	25
III.2. Théorème de Hohenberg-kohn	26

III.3. Equations de Kohn-Sham.....	27
III.4. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	29
a. Approximation de la densité locale LDA.....	29
b. L'approximation du gradient généralisé GGA.....	30
IV. Conclusion.....	31
Références.....	32

Chapitre III : Résultats et discussions

I. Introduction.....	34
II. Détaille de calcule.....	34
II.1 Etude de convergence.....	34
III. Propriétés structurales.....	36
IV. Propriétés électroniques	37
IV.1. Structure de bande électronique.....	38
IV.2. Densité d'état électronique (DOS).....	39

V. Propriétés élastique.....	41
V.1.Critière de stabilité mécanique.....	42
VI. Propriétés optiques.....	45
VI.1. Fonction diélectrique.....	46
VI.2. L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'absorption $I(\omega)$	48
VII. Conclusion.....	50
Références	51

Liste des figures

Figure I.1. Maille élémentaire de la structure d'une pérovskite ABX_3	5
Figure I.2. Maille élémentaire d'une pérovskite orthorhombique ($Imma-74$)	9
Figure I.3. Maille unitaire d'une pérovskite rhomboédrique	10
Figure I.4. Maille élémentaire d'une pérovskite tétragonale ($I4/mcm-140$)	11
Figure I.5. Cellule unitaire d'une pérovskite hexagonale ($p6_3/mmc$)	12
Figure I.6. Représentations de la structure pérovskite cubique ABO_3	13
Figure I.7. Cellule unitaire d'une pérovskite triclinique ($P\bar{1}$)	13
Figure I.8 : Pile à combustible	15
Figure I.9 : Structure de la cellule tandem avec cristaux nanophotoniques	17
Figure I.10 : Représente les diodes électroluminescentes en pérovskites	18
Figure III.1. Représentations de la structure pérovskite cubique $BaZrO_3$	35
Figure III.2. Représentations de la structure pérovskite triclinique	36
Figure III.3. Structure de bande du $BaZrO_3$	38

Figure III.4. Structure de bande du CaSiO_3	38
Figure III.5. Densité d'état électronique totale et partiel du BaZrO_3	40
Figure III.6. Densité d'état électronique totale et partiel de CaSiO_3	40
Figure III.7. Les parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la Fonction diélectrique de BaZrO_3 selon l'axe x et z	47
Figure III.8. Les parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la Fonction diélectrique de CaSiO_3 selon l'axe x et z	47
Figure III.9. Les propriétés optiques calculé : coefficient d'absorption $I(\omega)$, le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du BaZrO_3	48
Figure III.10. les propriétés optiques calculé : coefficient d'absorption $I(\omega)$, le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du CaSiO_3	49

Liste des tableaux

Tableau I.1. Les différentes structures possibles du cristal, selon la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt	8
Tableau I.2. Positions atomiques d'une pérovskite orthorhombique	8
Tableau I.3. Positions atomiques d'une pérovskite rhomboédrique ($R\bar{3}c-167$)	9
Tableau I.4. Positions atomiques de la pérovskite tétragonal $BaTiO_3$ ($P4mm-(51)$)	10
Tableau I.5. Positions atomiques dans la pérovskite hexagonale ($P6_3/mmc$)	11
Tableau I.6. Positions atomiques dans la phase cubique pérovskites ($Pm\bar{3}m$)	12
Tableau III.1. Electrons de valences des atomes Ba, Zr, O, Ca, Si	35
Tableau III.2 Les paramètres de maille de $BaZrO_3$ et $CaSiO_3$	36
Tableau III.3 Les positions atomiques de $BaZrO_3$ et $CaSiO_3$	37
Tableau III.4 Les propriétés élastique de $BaZrO_3$ en GPa.	42
Tableau III.5 : Les constantes élastiques en fonction de la symétrie de cristal.	42
Tableau III.6 : Module de compressibilité, module de cisaillement, Module de Young et coefficient de poisson des $BaZrO_3$ et $CaSiO_3$ en GPa	44
Tableau III.7 : La grille du point k pour le calcul des paramètres optiques de $BaZrO_3$ et $CaSiO_3$	46



Introduction Générale

Introduction Générale

On peut synthétiser des matériaux originaux de très grande qualité, dont la structure atomique et chimique peut être contrôlée avec une précision remarquable. Certains de ces matériaux n'existent pas à l'état naturel et sont créés dans les laboratoires de recherche en structurant la matière à l'échelle nanométrique. Ces matériaux possèdent des propriétés physiques inattendues [1]. Ils sont l'objet de nombreuses recherches fondamentales dont le but est de comprendre l'origine de leurs propriétés. Ils donnent lieu à des applications dans des domaines aussi variés que les bio-nanotechnologies, la microélectronique, les medias et mémoires magnétiques, les matériaux de structure.

Pour comprendre l'origine microscopique des propriétés physiques de ces matériaux et pour interpréter les expériences dont ils sont l'objet, il est indispensable de faire des calculs et des simulations numériques. Ces simulations numériques sont très complexes, car il s'agit de décrire le comportement d'un très grand nombre d'électrons et de noyaux en interaction. Les équations qui décrivent le comportement physique de ces matériaux ne peuvent être résolues que grâce à des calculateurs et même avec des supercalculateurs dans certains cas.

Aujourd'hui on peut décrire des diagrammes de phases de systèmes complexes variés : des unaires (systèmes avec une seule espèce atomique) comme des systèmes multi-constitués (ternaires, quaternaires...). Les simulations *ab initio*, fondées sur les principes de la mécanique quantique sont utilisées comme générateurs de données (énergies de formation de phases) qui sont ensuite injectées dans un formalisme de thermodynamique d'équilibre. Les chercheurs sont ainsi amenés à optimiser de nombreuses structures (stables et méta-stables) qui peuvent entrer en jeu dans les équilibres entre phases. Les énergies obtenues sont ensuite utilisées en même temps que les données expérimentales pour optimiser des bases de données thermodynamiques destinées à la simulation des diagrammes de phase (en composition et en température).

Depuis de nombreuses années, les matériaux à structure pérovskite suscitent l'intérêt de la communauté scientifique. En effet, en raison de la très grande variété de compositions chimiques qu'elles proposent, les structures pérovskite présentent une large gamme de propriétés physico-chimiques. Suivant la nature des cations présents au sein de la structure, celle-ci s'écarte de la symétrie cubique idéale par distorsion de la maille. Toutes ces variétés de compositions chimiques et de symétries structurales, font des structures pérovskites

d'excellents matériaux multifonctionnels, applicables dans des domaines aussi variés que les cellules solaire, pile à combustible, LED....

En raison de l'intérêt croissant pour ces composés, et de leur utilisation extensive dans la technologie existante et les applications potentielles possibles dans les dispositifs futuristes de haute technologie, l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de ces pérovskites est fortement utilisée [2].

Dans un calcul, il est tout à fait simple de modifier la structure cristalline, de remplacer ou d'éliminer un atome, de faire varier la pression appliquée, de produire des déformations arbitraires, d'injecter les spins et ainsi de suite et d'évaluer ensuite les résultats de ces contraintes sur les propriétés.

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est parmi les meilleurs progrès de la physique depuis le début de la mécanique quantique, qui peut utiliser plusieurs systèmes facilement. Hohenberg et Kohn [3] construit la théorie en 1960 et en reconnaissance de cette réalisation Walter Kohn avec John Pople a reçu le prix Nobel (1998) en chimie. Les simulations par la DFT ont été approuvées pour être un outil précis et cohérent pour le traitement de nombreux problèmes corporels dans la physique de la matière condensée. Les progrès de la technologie informatique et des algorithmes améliorés ont rendu possible la simulation de grands systèmes contenant 100 ou plus d'atomes dans une cellule unitaire. Ces techniques sont également utilisées pour résoudre une quantité importante de problèmes réels.

Dans ce contexte l'objectif de ce travail est de synthétiser l'étude des propriétés structurale, électroniques, élastiques et optiques de quelques matériaux pérovskites afin de connaître les domaines d'applications de ces matériaux.

Ce mémoire est structuré de trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre consacré à une recherche bibliographique répertoriant de généralité sur les pérovskites et leurs applications.
- ✚ Le deuxième chapitre fait l'objet de présent un cadre théorique sur la fonctionnelle de la densité DFT
- ✚ Au cours de troisième chapitre, nous montrons nos résultats sur l'étude des propriétés physiques de nos matériaux.
- ✚ Et pour achever, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Références :

- [1]. Perca, C. (2005). *Structure cristalline et magnétique de perovskites $RBaMn_2O_{6-d}$ (où $d=0$ et 0.5)* (Doctoral dissertation, Université Paris Sud-Paris XI).
- [2]. Verma, A. S., Kumar, A., & Bhardwaj, S. R. (2008). Correlation between ionic charge and the lattice constant of cubic perovskite solids. *physica status solidi (b)*, 245(8), 1520-1526.
- [3]. Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev.*, 136, B864.



Chapitre I

Généralités sur les pérovskites

I.1 Introduction

Depuis une cinquantaine d'années, une activité de recherche importante a été dédiée aux pérovskites pseudo-cubiques ABO_3 . A l'origine, le terme «pérovskite» était utilisé pour dénommer un minéral précis, c'est bien le titanate de calcium $CaTiO_3$. Ce minéral fut décrit pour la première fois dans les années 1830 par le géologue Gustav Rose à partir d'échantillons trouvés dans les montagnes de l'Oural [1], et qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe ; Lev Aleksevich Von Perovski. La structure de $CaTiO_3$ était à l'origine pensée pour être cubique mais une variation de la symétrie a été montrée plus tard pour être orthorhombique [2].

Initialement, une pérovskite était avec une structure cubique simple, mais un nombre important d'exceptions sont connues, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. Le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , ou A et B étant les cations et X est l'anion. Ce dernier peut être oxyde, fluorure, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure.

Les pérovskites représentent l'un des minéraux les plus abondants sur la terre et renferment un potentiel industriel immense [3]. Naturelles ou synthétiques, les pérovskites ont une série des propriétés physico-chimique très variées, pour cela, elles occupent une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 .

II. Structure pérovskite idéale

La pérovskite désigne à l'origine le minéral $CaTiO_3$, découvert en 1839 par le minéralogiste Gustave Rose. Le composé fut nommé pérovskite selon le minéralogiste russe Count Lev Aleksevich von Petrovski [4].

Par extension, le nom de pérovskite désigne un type structural dérivé de celui de $CaTiO_3$. Les matériaux à structure pérovskite ont pour formule générale ABX_3 . Typiquement, le site A est occupé par un ou des cations de rayon ionique élevé (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ...) comparativement à celui ou ceux occupant le site B (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} ...). Les anions X sont généralement l'ion oxygène O^{2-} ou fluorure F^- .

Il existe deux grands types de matériaux pérovskites :

- les pérovskites simples, pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme PbTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 ...
- les pérovskites complexes, où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$... Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes). Dans ce type structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure.

Les pérovskites sont généralement représentées par un empilement d'octaèdres BX_6 liés entre eux par leurs sommets. Les cations B sont en coordination 6 et les cations A localisés dans la cavité cuboctaédrique formée par 8 octaèdres BX_6 .

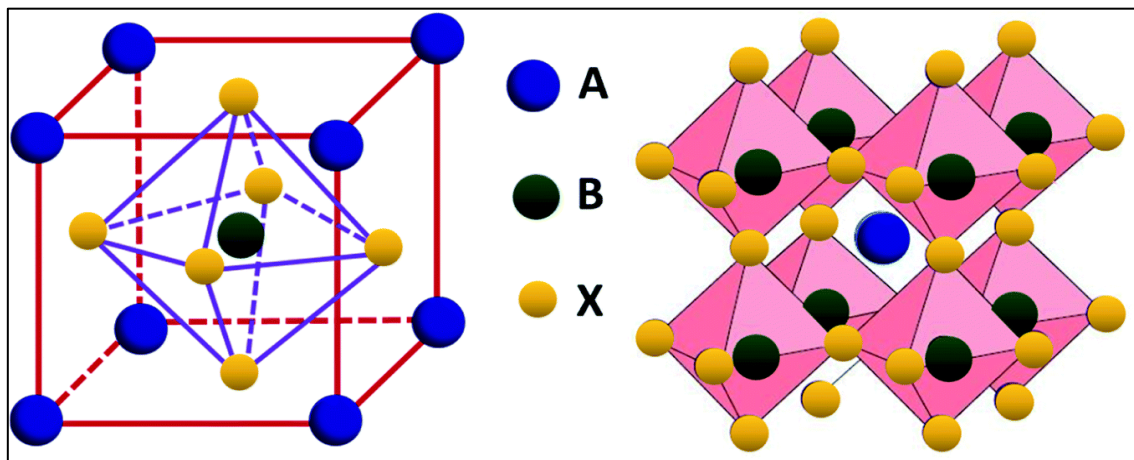


Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure d'une pérovskite ABX_3

III. Critère de stabilité de la structure pérovskite

Dans le cas des pérovskites ABO_3 étudiées, suivant le type de cations A et B impliqués, la symétrie cubique de la structure pérovskite prototype peut être abaissée. En effet, dans la structure idéale, les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres BO_6 sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique.

La stabilité de cette structure idéale dépend des rayons ioniques respectifs des cations et des anions, ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions.

III.1 L'ionicité des liaisons

La structure est d'autant plus stable thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation – anion est prononcé. Le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit par la formule suivante :

$$\bar{X} = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2} \quad I.1$$

Où :

X_{A-O} et X_{B-O} Sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les Oxygènes associés successivement.

III.2 Facteur de Goldschmidt

Pour une structure décrite sous la forme d'un empilement de sphères rigides et dans le cas de la structure prototype idéale, les cations et les anions sont tangents entre eux ce qui peut se traduire par la relation suivante :

$$a = 2(r_B + r_O) \quad I.2$$

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_O) \quad I.3$$

$$\frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = 1 \quad (\text{Structure cubique idéale}) \quad I.4$$

Où :

R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques respectifs des cations A (en coordinance 12) et B (en coordinance 6) et de l'ion oxygène. La structure d'une pérovskite est stable pour $0.75 < t < 1$

(t: facteur de tolérance) qui définit par M. Goldschmidt fin des années 1920, avec t compris entre 0.8 et 0.9 dans la plupart des cas [4].

Tout écart à cette égalité implique une déformation de la structure qui quantifie l'écart à la structure idéale lorsque $t \neq 1$:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{Structure déformées ou distordues}) \quad I.5$$

- ✓ Si $t > 1$, lorsque le cation positionné sur le site A comble totalement la cavité cuboctaédrique, le cation présent sur le site B se bouge hors du centre de la cavité afin de limiter les distances B-O et baisser la coordinance du cation B. Observé par exemple pour les composés BaTiO_3 ($t = 1.063$) et PbTiO_3 ($t = 1.001$) à température ambiante.
- ✓ Si $t < 1$, le cation présent sur le site B comble la cavité octaédrique et le cation placé en A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. On observe alors une déformation de celle-ci afin de minimiser les distances A-O et réduire la coordinance du cation présent sur le site A. C'est notamment le cas du composé BiFeO_3 ($t = 0.913$) [5].

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 :

$0.75 < t < 1.06$ Le tableau I.1, illustre les différentes structures possibles du cristal, selon la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt [6].

Tableau I.1 : les différentes structures possibles du cristal, selon la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt

t < 0.75	0.75 < t < 1.06			t > 1.06
	Pérovskite			
ilménite	0.75 < t < 0.90	0.90 < t < 0.95	0.95 < t < 1.06	hexagonal
	Distorsion orthorhombique	Distorsion rhomboédrique	Cubique	

IV. Classes des pérovskites

Il existe d'autres structures des pérovskites qui peut maitriser comme base d'application technologique parmi ces structures, on trouve : pérovskite orthorhombique, rhomboédrique, hexagonal, cubique...

IV.1 Pérovskite orthorhombique

Le système orthorhombique du groupe d'espace Pnma (62) [7] à température ambiante, caractérisée par les paramètres de maille ($a \neq b \neq c$) et ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Dans cette structure les octaèdres de BO_6 sont distordus et inclinés. De plus le polyèdre A_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations 12. Les position des atomes pour telle distorsion, sont données dans le tableau Cette structure déformée peut être vue sur la figure elle le double de la taille de la maille cubique. Parmi les exemples les plus connus qui cristallisent dans cette structure ; on trouve le $YFeO_3$ (Pbnm) avec $a=5.2819$, $b=5.5957$ et $c=7.6046$ [8], $ErFeO_3$ (Pbnm) avec $a=5.267$, $b=5.582$ et $c=7.591$ [9]

Tableau I.2 : positions atomiques d'une pérovskite orthorhombique [10]

Site	Coordonnées
Cation A	(0, 1/4, z)
Cation B	(0, 0, 1/2)
Anion O(1)	(0, 1/4, z)
Anion O(2)	(1/4, y, 1/4)

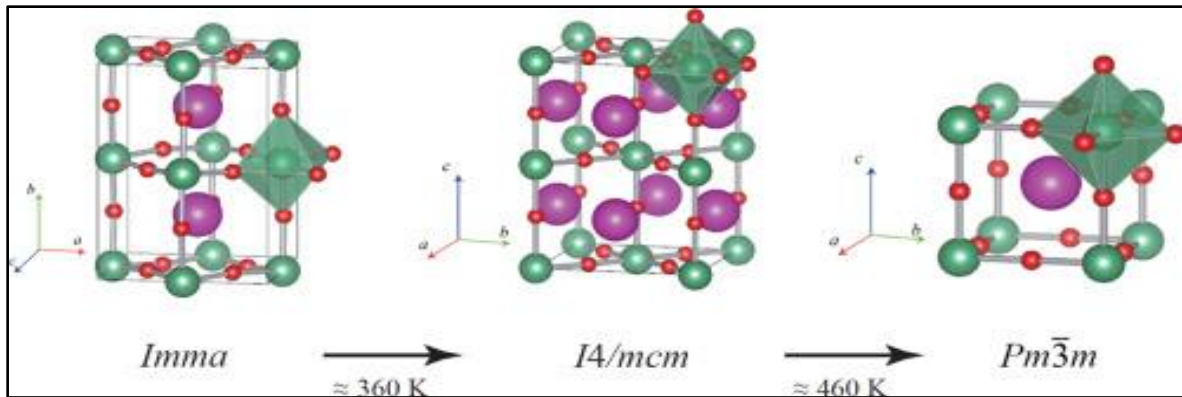


Figure I.2 : Maille élémentaire d'une pérovskite orthorhombique ($Imma-74$) [10].

IV.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 unitaire 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 :

$LaAlO_3$, $SmAlO_3$ ($R\bar{3}m$) avec $a = 5.316$ et $\alpha = 60.19^\circ$ et $LaCoO_3$ ($R\bar{3}c$) avec

$a = 5.3416$ et $\alpha = 60.99^\circ$ [11].

Tableau I.3 : Positions atomique d'une pérovskite rhomboédrique ($R\bar{3}c - 167$) [11].

Site	Coordonnées
Cation A	(1/4, 1/4, 1/4)
Cation B	(0, 0,0)
Cation O	(x, y, 3/4)

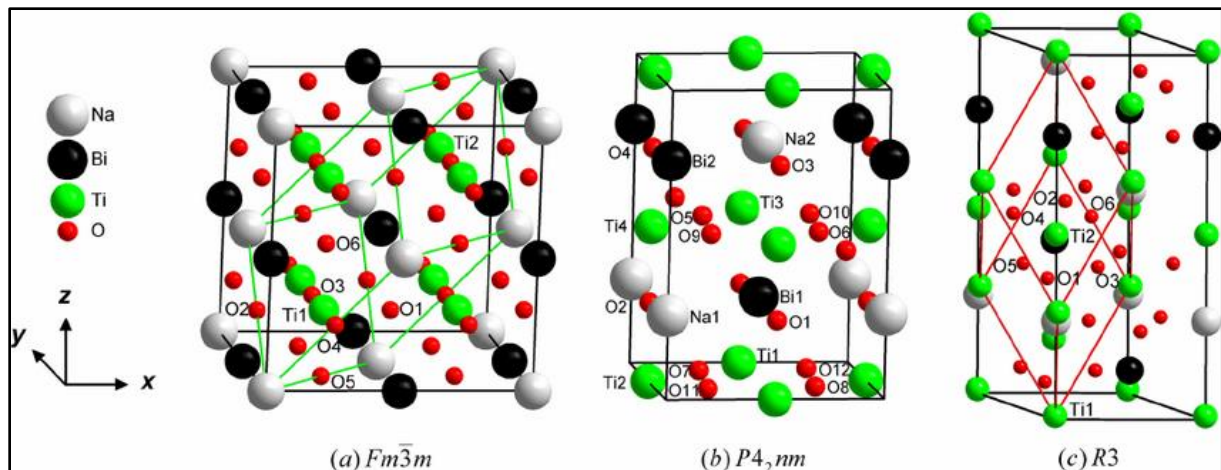


Figure I.3 Maille unitaire d'une pérovskite rhomboédrique

IV.3 Pérovskite tétragonal :

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonal est le probablement BaTiO_3 , à une température ambiante avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas, les octaédres TiO_6 sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA).

Le Baryum est entouré, par quatre oxygène à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autre 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 la polarisation et le rayon ionique du $\text{Pb}(\text{II})$, ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [12].

Tableau I.4 : Positions atomique de la pérovskite tétragonal BaTiO_3 ($P4mm$ -(51)) [13].

Site/atome	Coordonnées
Ba	(0, 0, 0.01)
Ti	(1/2, 1/2, 0.527)
O	(1/2, 1/2, -0.023)
O	(1/2, 0, 1/2)

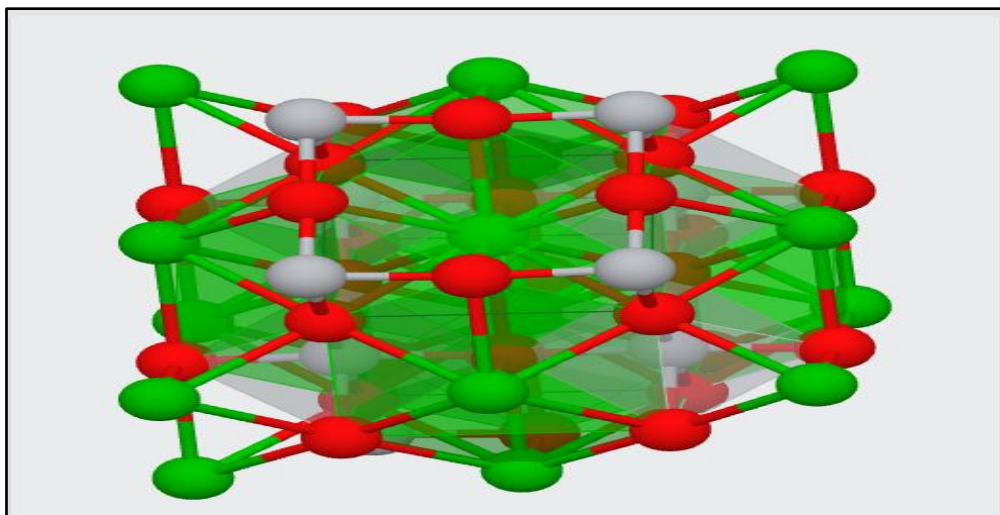


Figure I.4 : Maille élémentaire d'une pérovskite tétragonale ($I4/mcm-140$) [10]

IV.4 Pérovskite hexagonale

Une autre distorsion est également possible résulte en une structure P_63cm hexagonale, représentée sur la figure I.4, avec les paramètres de maille ($a=b \neq c$), ($\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$) et avec des positions atomiques données dans le tableau I.4. Dans cette variante, les distorsions de réseau sont assez grandes, ainsi que la structure a perdu sa similarité directe avec la symétrie pérovskite, mais parfois appelées pérovskites, ils ne sont pas intégralement des structures pérovskites et sont mieux considérés comme des structures intermédiaires. Parmi les exemples les plus connus qui cristallisent dans cette structure ; $YMnO_3(P6_3/mmc)$ avec $a=3.518$ et $c=11.29$ [14] $LuMnO_3(P_63cm)$ avec $a=6.046$ et $c=11.371$ [15].

Tableau I.5 : Positions atomiques dans la pérovskite hexagonale ($P6_3/mmc$) [14]

Site	Coordonnées
Cation A(1)	(0, 0, 0)
Cation A(2)	(0, 0, 1/2)
Cation B(1)	(1/3, 2/3, 1/4)
Cation B(2)	(2/3, 1/3, 3/4)
Anion O(1)	(0, 0, 1/4)
Anion O(2)	(0, 0, 3/4)
Anion O(3)	(1/3, 2/3, z)
Anion O(4)	(2/3, 1/3, z)

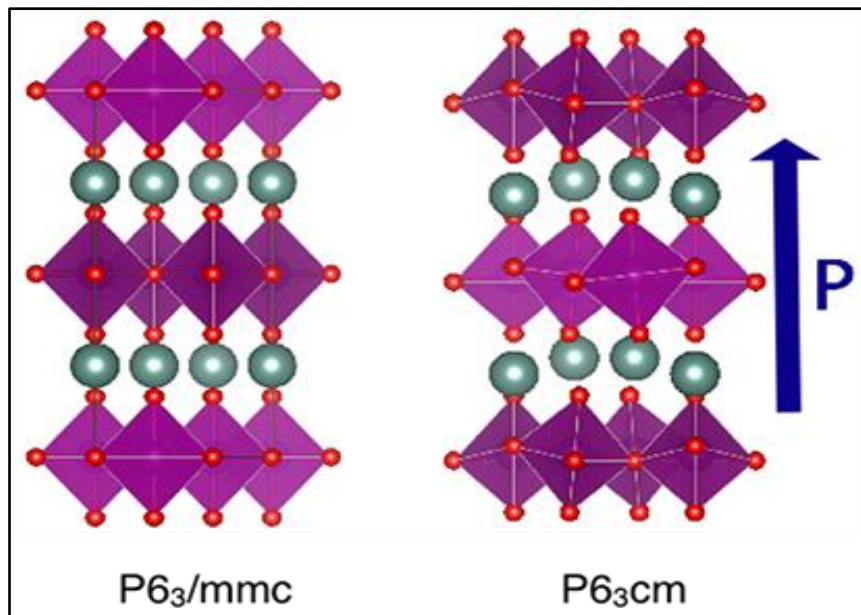


Figure I.5 : cellule unitaire d'une pérovskite hexagonale ($P6_3/mmc$).

IV.5 Pérovskite cubique

Dans la phase cubique, le seul degré de liberté est le paramètre de maille alors que toutes les coordonnées atomique fixées par symétrie. On se ramène généralement à deux représentations distinctes mais équivalentes à deux différent par le choix de l'origine de la maille (figure I.5a). Si l'atome A est choisi comme origine, les atomes B, les atomes d'oxygène sont situés au milieu de chacune des arêtes (figure i.5b). Les coordonnées cartésiennes réduites dans ces deux représentations de la structure pérovskite cubique sont données dans le tableau I-1. Du point de vue structural, les deux représentations sont reliées par une translation de vecteur $(1/2, 1/2, 1/2)$ [16].

Tableau I.6 : Positions atomiques dans la phase cubique pérovskites $Pm\bar{3}m$

Origine : A (figure I.5 a)	Origine : B (figure I.5 b)
A (0, 0,0)	B (0, 0,0)
B (0.5, 0.5, 0.5)	A (0.5, 0.5, 0.5)
$O_1(0,0.5, 0.5)$	$O_1(0.5, 0,0)$
$O_2(0.5, 0,0.5)$	$O_2(0,0.5, 0)$
$O_3(0.5, 0.5, 0)$	$O_3(0, 0,0.5)$

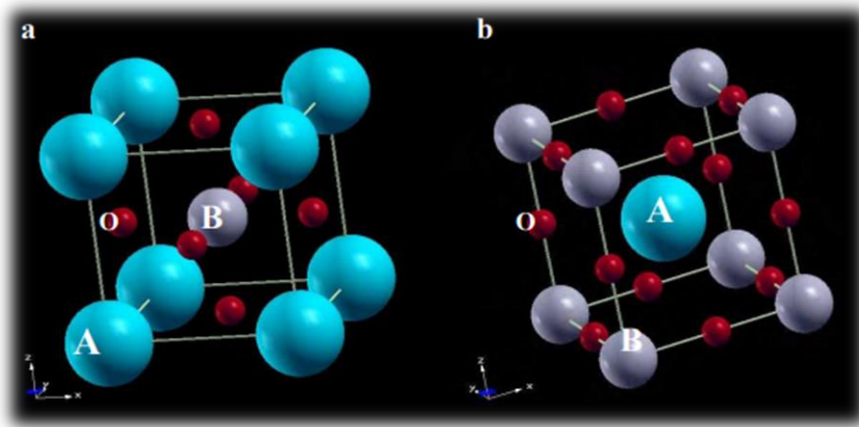


Figure I.6 : Représentations de la structure pérovskite cubique ABO_3

IV.6. 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 mentionnées 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 $\beta \sim 90^\circ$ [17].

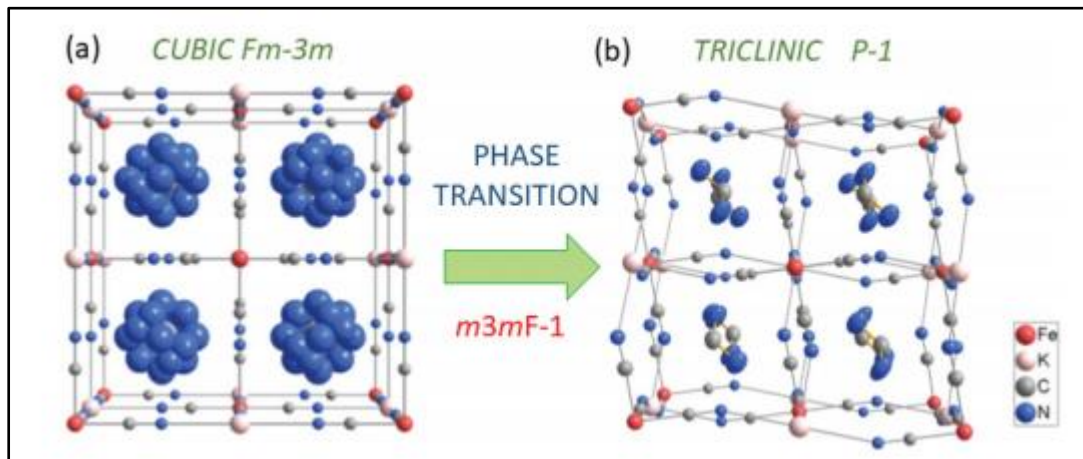


Figure I.7 : cellule unitaire d'une pérovskite triclinique ($P\bar{1}$).

V. Domaines d'application des pérovskites

Au cours des dernières années, les pérovskites aux halogénures ont fait leur apparition en tant que matériaux de premier plan pour de nombreuses applications optoélectroniques. Cependant, les pérovskites à oxydes ont une histoire beaucoup plus longue et accomplissent un rôle essentiel dans de nombreuses applications technologiques. Les applications qui se basent sur les pérovskites trouvent leur voie vers l'utilisation industrielle, que ce soit dans des projets innovants comme les propriétés supraconductrices déjà utilisés dans des trains à lévitation magnétique au Japon et dans des câbles électriques de réseaux de distribution urbains ou bien dans le domaine de la santé, comme les fluoro-pérovskites qui peuvent être utilisés dans le domaine médical pour mesurer la dose pendant la radiothérapie, et pouvant également être utilisés dans la fabrication de plaques d'imagerie radiologique pour les rayons X [18], les capteurs ont leur part aussi des pérovskites [19, 20], la magnétorésistance [21,22], le transistor [23], les cellules solaires [24], ainsi que les condensateurs de haute tension (high-voltage capacitor) [25, 26]. Les pérovskites sont étudiés d'une manière intensive ces dernières années, en raison de leurs propriétés optoélectroniques telle que la semi conductivité, la permittivité diélectrique, la ferroélectricité, la thermoélectricité, de plus caractérisés par leurs abondance et leur faible coût. Grâce à leurs propriétés extraordinaires, ces matériaux deviennent très prometteurs et jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Les pérovskites sont donc des candidats prometteurs dans le développement de nouveaux matériaux pour répondre aux besoins de nouveaux marchés de l'électronique moderne. Et comme nous l'avons vu avant, la pérovskite donne un nouveau chemin à l'énergie solaire grâce à la cellule photovoltaïque à pérovskite.

V.1 Les piles à combustible

Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible; qui sont parmi les alternatives énergétiques actuelles les plus prometteuses grâce à leurs efficacités et à leurs incidences favorables sur le plan de l'environnement.

Nous nous intéressons plus particulièrement ici aux piles de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Leurs avantages sont multiples, et liés notamment à leur haute température de fonctionnement (nécessaire à une conductivité ionique de l'électrolyte suffisante) : rendement élevé, possibilité d'utilisation de plusieurs combustibles (reformage interne), chaleur générée réutilisable. Un dernier avantage par rapport aux autres types de piles vient de l'état solide de

l'électrolyte le plus utilisé actuellement est la zircone yttrée (YSZ : oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium). Pour une température de fonctionnement élevée.

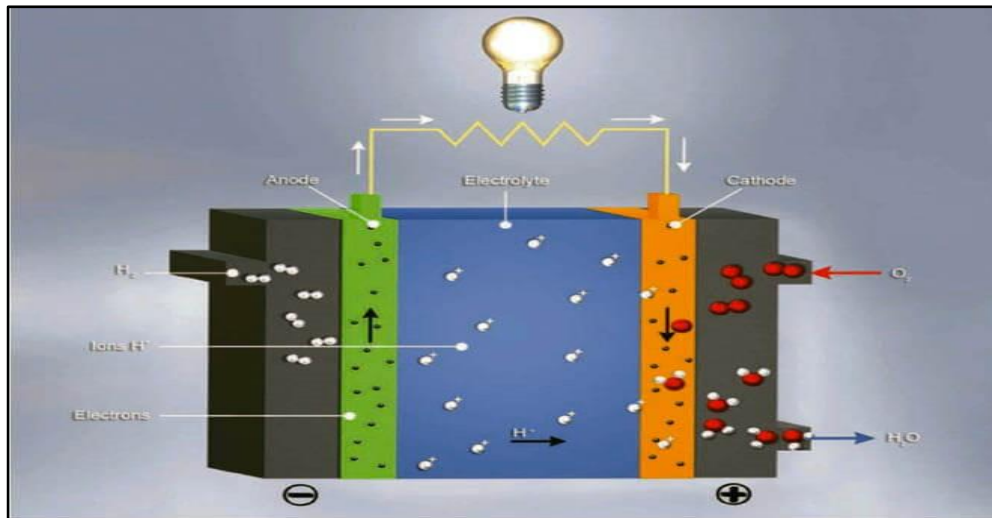


Figure 1.8 : Pile à combustible

V.2 Pérovskite en biomédical

La technologie biomédicale joue un rôle vital dans la science médicale moderne et a des applications notables dans les domaines du clonage, des biocapteurs, de l'ingénierie tissulaire, des organes artificiels et de la médecine régénérative. Jusqu'à présent, la plupart de ces applications biomédicales ont été réalisées à l'aide de matériaux biofonctionnels complexes (par exemple, hydrogel, nanoparticules de silicium poreux, échafaudages de graphène 3D), dont la synthèse nécessite généralement une fabrication avancée pour contrôle de la morphologie, des tailles, des structures, des propriétés chimiques et mécaniques des matériaux, rendant ainsi les processus de fabrication économiquement et techniquement difficiles. De plus, la majorité de ces matériaux biofonctionnels sont appliqués *in vivo*, où leur biocompatibilité, leur biodégradabilité et leurs effets toxicologiques potentiels doivent être rigoureusement élucidés via des études de recherche à long terme dans des contextes biophysiques, biochimiques et cliniques avant la commercialisation.

Ces dernières années, les applications biomédicales utilisant des matériaux pérovskites ont rapidement progressé grâce à une compréhension approfondie de leurs remarquables propriétés thermiques, optoélectroniques et magnétiques [27].

V.3 Les cellules solaires à pérovskite :

Une cellule photovoltaïque à pérovskites est un type de cellule photovoltaïque comprenant un élément chimique ayant une structure de pérovskite. Cet élément est le plus souvent incarné par un hybride organique-inorganique de plomb ou un halogénure d'étain (dans sa couche active). En passant d'une part de 3,8 % en 2009 à 22,1 % en 2016 [28], cette technologie est en plein essor malgré le fait que des problèmes de stabilité structurale restent à résoudre.

L'un des grands avantages de l'encre pérovskite est qu'elle produit de l'électricité dans les zones peu exposées au soleil, ou même avec de l'éclairage artificiel, permettant ainsi de « recycler » l'éclairage intérieur.

Tout cela moyennant un coût de production bon marché, puisqu'il n'est plus nécessaire de fabriquer un support lourd en verre avec cadre en aluminium.

Mais qu'attend-on pour employer la pérovskite, pensez-vous peut-être. Tout n'est pas aussi simple qu'il n'y paraît. Pour commencer, les cellules en pérovskite sortent pour l'instant uniquement de laboratoires. Il n'est donc certainement pas encore question d'une production à l'échelle industrielle. Ensuite, la pérovskite présente un ou deux sérieux inconvénients. Elle peut se dégrader par temps très chaud et humide. Un fameux point noir pour un matériau qui doit passer 20 à 30 ans en plein air. Les scientifiques ne sont toutefois pas loin de trouver une solution. Un autre grand défi, c'est que la pérovskite fait face à un adversaire de taille : cela fait des années que l'ensemble de l'industrie solaire a adopté le silicium [29]. Les chercheurs étudient donc la possibilité de créer des cellules photovoltaïques mixtes, composées à la fois de silicium et de pérovskite, dans l'espoir de convaincre progressivement le secteur. Ses plus fervents partisans restent cependant convaincus que l'avenir est dans la cellule de pérovskite pure. Et cela ne concerne pas seulement les panneaux solaires : comme la pérovskite est à moitié translucide, on peut l'utiliser pour recouvrir les fenêtres. Qui sait, nos vitres deviendront peut-être des centrales énergétiques miniatures grâce à la pérovskite [30].

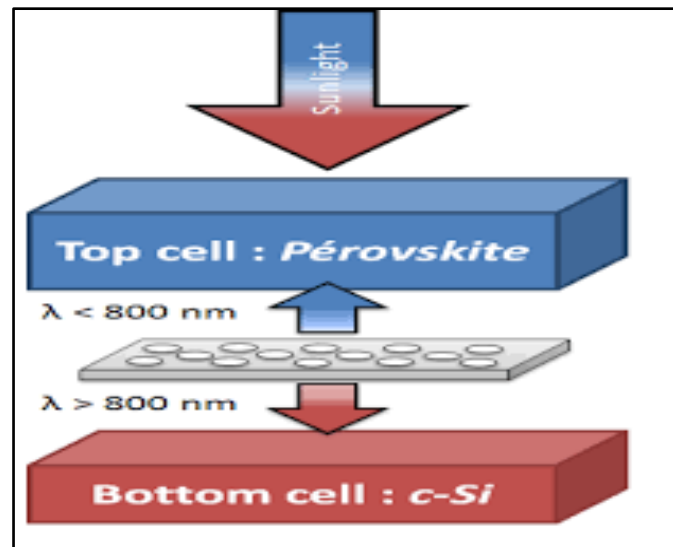


Figure I.9 : Structure de la cellule tandem avec cristaux nanophotoniques

V.4 Diodes électroluminescentes en pérovskites

Avant les pérovskites aux halogénures ne soient utilisées pour la récolte de la lumière solaire, ils ont été étudiés pour leurs propriétés d'électroluminescence. Tôt les travaux de Saito et ses collègues en 1994 ont démontré l'électroluminescence de la pérovskite en couches $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$, bien que la fabrication non optimisée signifiait que cela n'était réalisable qu'à des températures cryogéniques 33.

Les performances électroniques et optiques des pérovskites à l'état solide sont très sensibles à la méthode de formation du film. Le choix de solvant, les conditions de recuit et de séchage, le choix du précurseur, rapport et concentration des réactifs, et séquence de dépôt tous déterminer la qualité globale du film. À la suite de pionniers travaux sur la photovoltaïque pérovskite, il existe aujourd'hui de multiples conditions de traitement ajustées pour les films minces de pérovskite. Analyse de le bilan détaillé d'émission et d'absorption associe d'excellentes performances photovoltaïques à un excellent comportement LED³⁴.

Les performances exceptionnelles des cellules solaires de la photovoltaïque pérovskite, notamment leur tension à vide élevée par rapport à leur bande interdite, prédit un fonctionnement efficace en tant que LED. Après le déferlement de la pérovskite photovoltaïque mené par les progrès du développement de couches minces, les chercheurs une fois de plus ont commencé à étudier les perspectives de ces excellents matériaux solaires dans les LED [31].

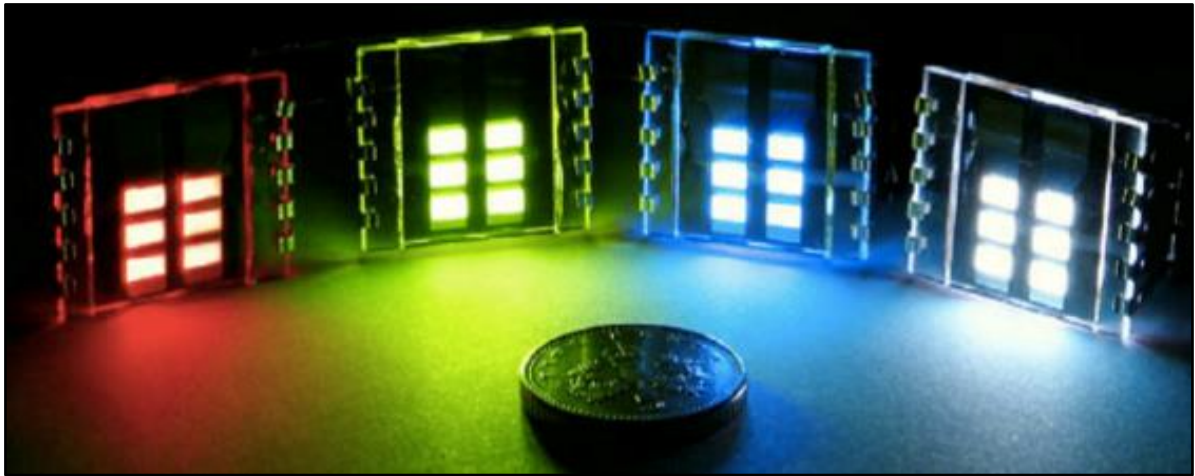


Figure I.10 : Représente les diodes électroluminescentes en pérovskites

VI. Conclusion

Nous avons constaté au cours de ce chapitre que les matériaux à structure pérovskite qui appartenant à la famille des oxydes constituent une très vaste classe des matériaux, ces derniers qui adoptent des propriétés physiques très intéressantes. Les pérovskites sont utilisées dans des différents domaines et pour des différentes applications comme les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Vu que, ces matériaux possèdent un très grand intérêt dû à leurs propriétés physiques, mécaniques et optiques très intéressantes, on va étudier deux types de la famille des pérovskites par le premier principe basé sur la résolution d'équation de Schrödinger on vise le domaine d'application de ces derniers.

Références :

- [1] Katz, E. A. (2020). Perovskite: Name Puzzle and German-Russian Odyssey of Discovery. *Helvetica Chimica Acta*, 103(6), e2000061.
- [2] Kay, H. F., & Bailey, P. C. (1957). Structure and properties of CaTiO₃. *Acta Crystallographica*, 10(3), 219-226.
- [3] Kamel, R. (2008). Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes La_{1-x}M_xCrO₃ (M= Sr et Ce). *Diss. Thèse doctorat, Université Mentouri Canstantine*.
- [3] Lelievre, J. (2017). *Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth: vers des composés de type (A, A')(B) O₃ et (A, A')(B, B') O₃* (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- [4] Dr. Abdelhakim CHADLI, calcul ab initio des propriétés de quelques pérovskites ABO₃ et leurs solutions solides AxA'_{1-x}BO₃. 2020.
- [5] CHOUIAH, M. A. (2019). *Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites* (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem).
- [6] Yoshii, K., Nakamura, A., Ishii, Y., & Morii, Y. (2001). Magnetic properties of La_{1-x}Pr_xCrO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 162(1), 84-89.
- [7] A. Munoz, J. A. Alonso et al, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 12(7) (2000) 1261-1376.
- [8] Coppens, P. T., & Eibschütz, M. (1965). Determination of the crystal structure of yttrium orthoferrite and refinement of gadolinium orthoferrite. *Acta Crystallographica*, 19(4), 524-531.
- [9] Marezio, M., Remeika, J. P., & Dernier, P. D. (1970). The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 26(12), 2008-2022.
- [10] Kususe, Y., Yoshida, S., Fujita, K., Akamatsu, H., Fukuzumi, M., Murai, S., & Tanaka, K. (2016). Structural phase transitions in EuNbO₃ perovskite. *Journal of Solid State Chemistry*, 239, 192-199.

[11] Robert, R., Ebbinghaus, S. G., & Weidenkaff, A. Valence shift and coordination environment of Co ions in $\text{LaCo}_{1-x}\text{TixO}_3$.

[12] Baran, E. J., & Aymonino, P. J. (1968, January). SOME REMARKS ON INFLUENCE OF CATIONS ON VIBRATIONS OF INORGANIC OXOANIONS. In *Anales de la Asociación Química Argentina* (Vol. 56, p. 11). Asociación Química Argentina.

[13] Meng, X., Wen, X., & Qin, G. (2010). DFT study on elastic and piezoelectric properties of tetragonal BaTiO_3 . *Computational Materials Science*, 49(4), S372-S377.

[14] Filippetti, A., & Hill, N. A. (2001). First principles study of structural, electronic and magnetic interplay in ferroelectromagnetic yttrium manganite. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 236(1-2), 176-189.

[15] Nazarenko, A. V., Razumnaya, A. G., Kupriyanov, M. F., Kabirov, Y. V., Rudskaya, A. G., Teslenko, P. Y., & Kofanova, N. B. (2011). Specific features of structural states in the $\text{BiFeO}_3\text{-YMnO}_3$ solid solutions. *Physics of the Solid State*, 53(8), 1599-1602.

[16] BOUDALI, A. (2011). *Etude des propriétés structurales, Elastiques, Electroniques et Optiques des perovskites cubiques LaAlO_3 et XTiO_3 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$)* (Doctoral dissertation, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella).

[17] Malika Diafi thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 03/07/2013

[18] Murtaza, G., Khenata, R., Khalid, M. N., & Naeem, S. (2013). Elastic and optoelectronic properties of RbMF_3 ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$): A mBJ density functional calculation. *Physica B: Condensed Matter*, 410, 131-136.

[19] Fergus, J. W. (2007). Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123(2), 1169-1179..

[20] Wang, K., Li, G., Wang, S., Liu, S., Sun, W., Huang, C., ... & Xiao, S. (2018). Dark-field sensors based on organometallic halide perovskite microlasers. *Advanced Materials*, 30(32), 1801481.

[21] Raveau, B., Maignan, A., Martin, C., & Hervieu, M. (1998). Colossal magnetoresistance manganite perovskites: relations between crystal chemistry and properties. *Chemistry of materials*, 10(10), 2641-2652..

- [22] Kobayashi, K. I., Kimura, T., Sawada, H., Terakura, K., & Tokura, Y. (1998). Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, 395(6703), 677-680.
- [23] Ji, L., Hsu, H. Y., Bard, A. J., & Edward, T. Y. (2016, June). Photoelectrochemical characterization of p-type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PM}_3$ perovskite. In *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* (pp. 0781-0784). IEEE.
- [24] Stranks, S. D., & Snaith, H. J. (2015). Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nature nanotechnology*, 10(5), 391-402.
- [25] Liu, S., Xiu, Z., Liu, J. A., Xu, F., Yu, W., Yu, J., & Feng, G. (2008). Combustion synthesis and characterization of perovskite SrTiO_3 nanopowders. *Journal of alloys and compounds*, 457(1-2), L12-L14.
- [26] Mete, E., Shaltaf, R., & Ellialtıođlu, Ő. (2003). Electronic and structural properties of a 4 d perovskite: cubic phase of SrZrO_3 . *Physical Review B*, 68(3), 035119.
- [27] Arul, N. S., & Nithya, V. D. (2020). *Revolution of Perovskite*. Springer Singapore.
- [28] Green, M. A., Hishikawa, Y., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., & Ho-Baillie, A. W. (2018). Solar cell efficiency tables (version 52). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26(7), 427-436.
- [29] Igbari, F., Wang, Z. K., & Liao, L. S. (2019). Progress of lead-free halide double perovskites. *Advanced Energy Materials*, 9(12), 1803150.
- [30] Berry, F., Nguyen, H. S., Fourmond, E., & Seassal, C. (2017, December). Ingénierie nanophotonique pour cellule solaire tandem pérovskite/silicium. In *Journées Nationale du Photovoltaïque 2017*.
- [31] Sutherland, B. R., & Sargent, E. H. (2016). Perovskite photonic sources. *Nature Photonics*, 10(5), 295.



Chapitre II

Le cadre Théorique

I. Introduction

La Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est une méthode de calcul quantique qui permet d'étudier les structures électronique. Et aussi la méthode la plus utilisé pour les calculs ab-initio qui est basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle être résolu. Dans ce Chapitre nous exposerons les bases sur lesquels reposent la DFT et les différents niveaux d'approximations à la résolution d'équation de Schrödinger.

II. Base de la chimie quantique :

II.1 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, On la retrouve pour décrire des phénomènes plus variés que ce soit dans l'optique quantique, la physique atomique, la technologie, la physique des plasmas, la chimie ou la biologie ...sont en principe déterminés par sa fonction d'onde Ψ qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger généralisée [1-2].

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

\mathbf{H} opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps

\mathbf{E} représente l'énergie totale de système

Ψ représente la fonction d'onde de toutes les coordonnées

Pour un système isolé à n électrons et N noyaux l'opérateur Hamiltonien non relativiste total, peut s'exprimer plus précisément selon l'expression suivante :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_N + \mathbf{T}_e + \mathbf{U}_{e-e} + \mathbf{U}_{N-e} + \mathbf{U}_{N-N} \quad \text{II.2}$$

\mathbf{T}_N : L'énergie cinétique nucléaire.

\mathbf{T}_e : L'énergie cinétique électronique.

\mathbf{U}_{N-N} : L'interaction coulombienne répulsive inter-noyaux.

U_{e-e} : L'interaction Coulombienne répulsive inter-électrons.

U_{N-e} : L'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux.

e : la charge de l'électron.

m : la masse de l'électron.

M : masse de noyau.

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

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

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

II.2 Approximation de Born – Oppenheimer

Les premiers qui ont fait une approximation pour la résolution de l'équation [3], sont Born et Oppenheimer pour simplifier l'équation de Schrödinger par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux U_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total (I.2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante :

$$H_{tot} = T_e + U_{N-e} + U_{e-e} \quad II.3$$

Sachant que H_e est l'Hamiltonien électronique.

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad II.4$$

Avec Ψ_e et E_e l'état propre et l'énergie propre du système de ne électrons :

La nouvelle équation (II.3) obtenue représente un problème à N corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree-Fock.

II.3 Approximation de Hartree et Hartree Fock

Cette approximation vient de compléter celle de born-oppenheimer, introduite par Hartree en 1928, consiste à substituer le système à Ne électrons en interaction par un système à Ne électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, chaque électron se déplaçant dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. De ce fait, la fonction d'onde à Ne électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes Ψ_i à un seul électron :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad \text{II.5}$$

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_n} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|r_i - r_\alpha|} \right) \quad \text{II.6}$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être Antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [4].

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \Psi_n(r_1) & \Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad \text{II.7}$$

Avec $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ la constante de normalisation

Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais elle ne peut traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. En outre, la résolution du système d'équations reste difficile dans le cas des solides [5].

III. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

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

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

Une nouvelle théorie, appelée « la théorie de la fonctionnelle de la densité » (en anglais : Density functional theory : DFT), proposée par W.Kohn et P.Hohenberg (1964) puis par P.Hohenberg et L.J.Sham (1965) [6].

Une fonctionnelle est une fonction d'une fonction. En DFT, la fonctionnelle est la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ qui est fonction de l'espace et du temps. La densité électronique est utilisée en DFT comme propriété fondamentale contrairement à la théorie de Hartree-Fock qui traite directement de la fonction d'onde à plusieurs corps. L'utilisation de la densité électronique accélère considérablement le calcul. Alors que la fonction d'onde électronique à plusieurs corps est une fonction de $3N$ variables (les coordonnées de tous les N atomes du système), la densité électronique n'est fonction que de x, y, z - seulement trois variables. Bien sûr, il ne suffit pas de faire rapidement n'importe quel ancien calcul - nous devons également être sûrs de pouvoir en tirer quelque chose d'important. Ce sont Hohenberg et Kohn qui ont énoncé un théorème qui nous dit que la densité électronique est très utile. Le théorème de Hohenberg-Kohn affirme que la densité de tout système détermine toutes les propriétés de l'état fondamental du système [7]. Dans ce cas, l'énergie totale de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons est une fonctionnelle de la densité. Donc, si nous connaissons la fonctionnelle de la densité électronique, nous connaissons l'énergie totale de notre système.

En se concentrant sur la densité électronique, il est possible de dériver une équation de Schrödinger de type à un électron efficace.

Nous pouvons maintenant écrire l'énergie totale de notre système en fonction de laquelle sont toutes des fonctionnelles de la densité de charge. Ces termes sont:

- Énergie potentielle ion-électron
- Énergie potentielle ion-ion
- Énergie électron-électron

- Énergie cinétique
- Énergie de corrélation d'échange

Les deux termes difficiles à calculer ici sont l'énergie cinétique et l'énergie de corrélation d'échange.

III.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [8]. Cette approche vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps, nous présentons leurs énoncés et nous les expliquerons brièvement dans ce qui suit.

Théorème 1: Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe une relation entre la densité électronique et le potentiel extérieur créé par les noyaux : « pour un système d'électrons en interaction, le potentiel $V_{ext}(r)$ est déterminé d'une façon unique par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ », alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(r)] = \int (r) (r) + [(r)] \quad II.8$$

Afin de calculer l'énergie d'état fondamental pour un potentiel externe donné, on doit utiliser le principe variationnel sur lequel se base le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2: « la densité électronique du système $\rho_0(r)$ à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale du système $E(\rho)$ ».

Grace à cette méthode, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une équation de la densité $\Psi(\rho)$. La résolution de l'équation de Schrödinger, passe par la détermination du potentiel extérieur qui fixe l'hamiltonien et ensuite résoudre cette équation qui donne la fonction d'onde qui nous ramène à la densité $\rho(r)$. Par conséquent, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique [9,10] :

$$E[\rho(r^{\rightarrow})] = [(r)] + \int (r^{\rightarrow}).Ve (r^{\rightarrow}).dr^{\rightarrow} \quad II.9$$

$F[\rho]$ est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Elle peut être décomposée en deux termes, l'un purement cinétique $T_e[\rho]$, et l'autre comprenant l'interaction électron-électron $V_{ee}[\rho]$:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.10}$$

Sous cette forme, l'application et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $F[\rho]$, dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $F[\rho]$.

III.3 Equations de Kohn-Sham :

On vient de voir que l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique dans (II.8) est inconnue. Pour pallier à ce problème Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Ceci conduit à résoudre un ensemble d'équations pour des particules indépendantes comme celles de Hartree ou Hartree-Fock.

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

$$E_0[\rho] = T_0[\rho] + U_0[\rho] \quad (1)$$

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

T_0 : L'énergie cinétique du système réel

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

Autant, l'énergie du système électronique fictif s'exprime par :

$$E[\rho] = T[\rho] + U_H[\rho] + U_{ext}[\rho] \quad (2)$$

Avec :

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

T : l'énergie cinétique

U_H : L'énergie potentielle de Hartree.

U_{ext} : L'énergie potentielle externe.

La soustraction de (2) et (1) donne :

$$E_0 - E = T_0 - T + (U_{HF} - U_H) \quad II.11$$

Cette différence n'est que l'énergie de corrélation électronique [10] Exprimé par :

$$E_0 = T_0 - T \quad II.12$$

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

$$E_x = U_{HF} - U_H \quad (II.13)$$

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

$$E_{xc} = E_{corr} + E_x \quad II.14$$

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

$$E_0[\mathbf{p}] = T[\mathbf{p}] + U_H[\mathbf{p}] + E_{xc}[\mathbf{p}] + U_{ext}[\mathbf{p}] \quad II.15$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn s'écrit :

$$F_{HK} = T + U_H + E_{xc} \quad II.16$$

Et par l'application du le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, la densité électronique a l'état fondamental est déterminée en utilisant un nouveau hamiltonien, dit hamiltonien de Kohn-Sham [11].

$$H_{KS} = T + U_H - E_{xc} + U_{ext} \quad II.17$$

Les équations de Kohn-Sham sont :

$$H_{KS}\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad II.18$$

Avec : Ψ_i est la fonction d'onde du i^{eme} électron

III.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de coulomb au-delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons.

La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps. Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie ε_{xc} d'échange corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité [12].

a. Approximation de la densité locale (LDA)

La LDA est basée sur l'idée que certains systèmes comme les solides peuvent souvent être considérés comme limite du gaz de négatons homogènes pour lequel les effets d'échange et de corrélation sont locaux. Cette approximation n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$, est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ , elle est approximée par l'expression du champ moyen :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho[r] \varepsilon_{xc}[\rho(r)]. d^3r = \int \rho(r). \{\varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \varepsilon_{corr}[\rho(r)]\}. d^3r \quad II.19$$

Et on peut écrire l'expression suivante :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_{corr}(\rho) \quad \text{II.20}$$

Avec $\varepsilon_x, \varepsilon_{corr}$ sont les densités d'énergie d'échange et de corrélation par électron pour un gaz d'électron homogène. Le terme d'échange ε_x peut être exprimé analytiquement par contre La partie corrélation ε_{corr} ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique [13].

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour local spin density approximation). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants [14]. Cette manière de procéder est équivalente à la méthode Unrestricted Hartree-fock (UHF), et est nommée Unrestricted Kohn-Sham (UKS).

b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

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: generalized Gradient Approximations).

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta] \cdot d^3r \quad \text{II.22}$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Becke(B88) [15], Perdew et Wang (PW91) [16], Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [17], Hammer et al. (RPBE) [18], Wu et Cohen (WC-2006) [19] et Perdew et al. (GGA-PBEsol) [20]. De façon générale, la GGA améliore par rapport à la LDA un certain nombre de propriétés comme l'énergie totale ou l'énergie de cohésion, et elle donne de bons résultats.

IV. Conclusion

Nous avons développé dans ce chapitre les notions de base de la DFT. Nous avons décrit comment il est possible de déterminer l'énergie de l'état fondamental d'un solide en lui substituant un système fictif de particules indépendantes donnant lieu à la même densité que le système électronique réel. Nous avons mis en évidence deux types de simplifications requises pour pouvoir appliquer cette théorie :

- ✚ les simplifications de nature fondamentale, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation du terme d'échange-corrélation.
- ✚ les simplifications d'ordre numérique que se doit de maîtriser l'utilisateur d'un code de calcul ab-initio. Ainsi donc la DFT, qui permet d'étudier les différentes propriétés d'un matériau.

Références :

- [1] Schrödinger, E., Einstein, A., Sommerfeld, A., Runge, I., Debye, P., Laue, M. V., ... & Dirac, P. A. M. (1926). SCHRÖDINGER 1926B. *Annalen der Physik*, 79, 489.
- [2] Schrödinger, E. (1926). An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, 28(6), 1049.
- [3] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20), 457-484.
- [4] Slater, J. C. (1951). A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical review*, 81(3), 385.
- [5] Richard, N. (2002). *Actinides and lanthanides under pressure: the pseudopotential approach* (No. CEA-R--6003). CEA Bruyeres-le-Chatel.
- [6] S.Jin, H. T Tiefel, M.McCormack, A.Fastnach, Science, 264 (1994) 413
- [7] Argaman, N., & Makov, G. (2000). Density functional theory: An introduction. *American Journal of Physics*, 68(1), 69-79.
- [8] Sahni, V. (2004). The Hohenberg-Kohn Theorems and Kohn-Sham Density Functional Theory. In *Quantal Density Functional Theory* (pp. 99-123). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [9] Levy, M. (1979). Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12), 6062-6065.
- [10] Levy, M. (1985). Density Functional Methods in Physics. *The inhomogeneous electron gas*, 32-94.
- [11] Resta, R. (2006). *Kohn's theory of the insulating state: A quantum-chemistry viewpoint*. *The Journal of Chemical Physics*, 124(10), 104104. doi:10.1063/1.2176604
- [12] Long, R., Dai, Y., & Huang, B. (2009). Structural and electronic properties of iodine-doped anatase and rutile TiO₂. *Computational Materials Science*, 45(2), 223-228. [13]. D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).

- [14] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098.
- [15] Perdew, J. P., & Wang, Y. (2018). Erratum: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)]. *Physical Review B*, 98(7), 079904..
- [16] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [17] Hammer, B. H. L. B., Hansen, L. B., & Nørskov, J. K. (1999). Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical review B*, 59(11), 7413..
- [18] Wu, Z., & Cohen, R. E. (2006). More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, 73(23), 235116.
- [19] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., ... & Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, 100(13), 136406.
- [20] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., ... & Burke, K. (2007). Generalized gradient approximation for solids and their surfaces. *arXiv preprint arXiv:0707.2088*.



Chapitre III

Résultats et discussions

I. Introduction

Ce chapitre est consacré aux résultats et discussions de nos calculs qui consistent à étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés BaZrO_3 et CaSiO_3 par le code de calcul CASTEP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II. Détail de calcul

Les différentes propriétés structural, élastique et optique de BaZrO_3 , CaSiO_3 . Son calculés avec le code CASTEP [1] basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), le formalisme du pseudo potentiel et des ondes planes (PW-PP). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) [2].

Nous avons procéder à l'optimisation des structures BaZrO_3 et CaSiO_3 pour calculer sont propriétés physique par le calcul ab-initio. Pour avoir une structure bien optimisé on doit aborder le calcul par une étude de convergence de l'énergie totale de la maille en fonction de :

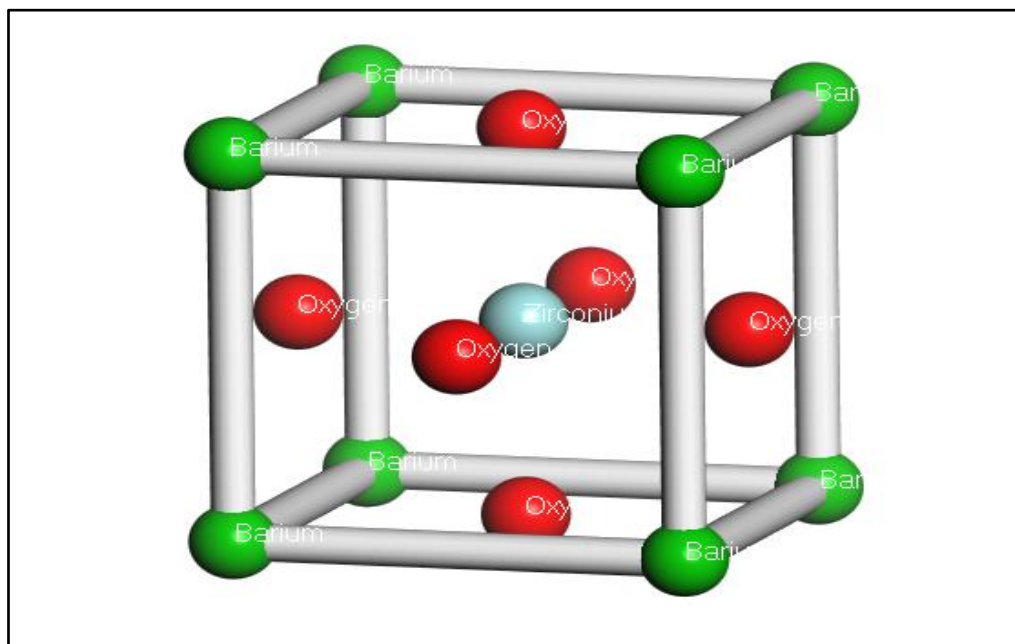
- L'énergie cinétique de coupure E_c afin de limité le nombre des ondes planes dans la base ou la fonction d'onde est définit.
- L'échantillonnage des points K de la première zone de Brillouin dans le réseau réciproque. ensuite on passe à l'optimisation de la structure qui consiste à minimiser à la fois l'énergie totale de la maille et les forces exercées sur les atomes en fonction des positions atomiques x, y et z et en fonction des paramètres de maille a, b, c.

II.1 étude de convergence

Le tableau III.1 exhibe les électrons de valences pris en considération durant les calculs par le code CASTEP.

Tableau III.1 : Electrons de valences des atomes Ba, Zr, O, Ca, Si.

Matériaux	Atomes	Position Atomique
BaZrO₃	Ba	$5s^2 5p^6 6s^2$
	Zr	$4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$
	O	$2s^2 2p^4$
CaSiO₃	Ca	$3s^2 3p^6 4s^2$
	Si	$3s^2 3p^2$
	O	$2s^2 2p^4$

Figure III.1 : Représentations de la structure pérovskite cubique BaZrO₃

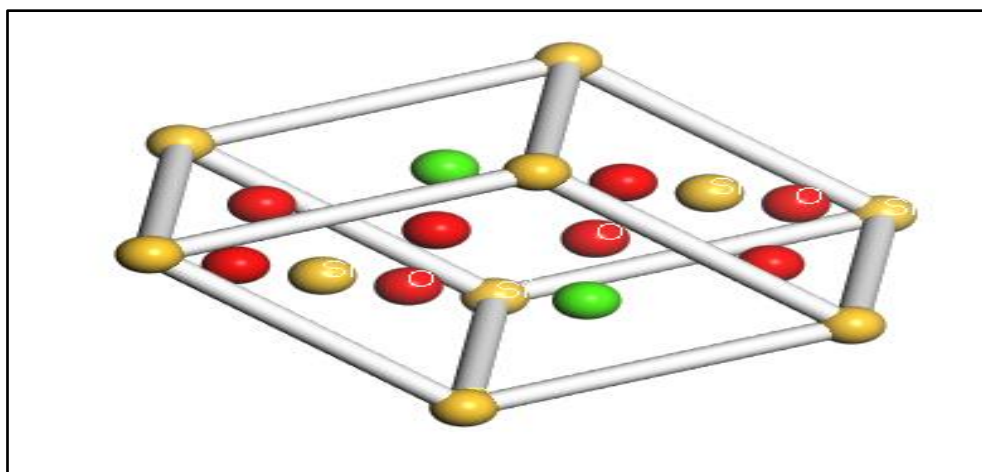


Figure III.2 : Représentations de la structure pérovskite triclinique CaSiO_3

Pour gagner du temps et comme notre station est puissante, nous avons pris l'énergie de coupure la plus élevée atteinte par les chercheurs, qui est de (650 à 800 eV), pour compléter l'étude de nos propriétés physique.

III. Propriétés structurales

L'étude structurale est une étape importante dans un calcul ab initio. Par la suite, la connaissance des paramètres de maille et les positions atomiques optimales, nous offert à accéder aux autres propriétés électroniques, optique et élastiques. Nos calculs sont effectués à l'aide du code CASTEP on utilisant la méthode GGA (PBE), et pour obtenir une structure stable pour notre composé, il est nécessaire de faire une relaxation de la structure afin de minimiser les forces d'Hellmann-Feynman qui s'exercent sur les atomes, et par conséquent on aura les positions atomiques optimales. On va rapporter le tableau I.2, qui contient aussi les valeurs expérimentales et celles obtenues par d'autres calculs pour la comparaison. On a parfois besoin de faire plusieurs cycles d'optimisation pour arriver à la structure optimale

Tableau III.2 : Les paramètres de maille de BaZrO_3 et CaSiO_3

Paramètres	BaZrO_3		CaSiO_3	
	Nos calculs	Exp [3]	Nos calculs	Exp [4]
a (Å)	4.2269	4.19880	5.0983	5.1151
V (Å³)	75.5183	74.0245	132.5183	133.8327

Tableau III.3 : Les positions atomiques de $BaZrO_3$ et $CaSiO_3$

Matériaux	Atomes	X		Y		Z	
		Nos calculs	Exp [3] [5]	Nos calculs	Exp [3] [4]	Nos calculs	Exp [3] [4]
BaZrO ₃	Ba	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	Zr	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000
	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.50000	0.50000
CaSiO ₃	Ca	-0.25000	0.25000	0.25000	0.75000	0.50000	0.50000
	Si	-0.50000	0.00000	-0.50000	0.00000	1.00000	0.00000
	O	-0.50000	0.75000	-0.25000	0.75000	1.00000	0.00000

Comme le montre le tableau I.2. Nos valeurs de paramètres de maille obtenues sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales.

IV. Propriétés électroniques

L'objet principal de cette étude est de connaître la nature des liaisons entre atomes, la structure des bandes d'énergie et la densité d'états électroniques totale et partielles. Dans ce qui suit Nous présentons les résultats de calcul des propriétés électroniques qui comprennent la structure des bandes d'énergie et la densité d'état électronique DOS et PDOS pour les structures de $BaZrO_3$ et $CaSiO_3$

IV.1. Structure de bande électronique

Les structures de bandes des pérovskites BaZrO_3 et CaSiO_3 sont présentées de -25 et $+20$ eV, le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée, avec les paramètres de maille obtenus par la méthode GGA est représentée sur les figures III.3-III.4.

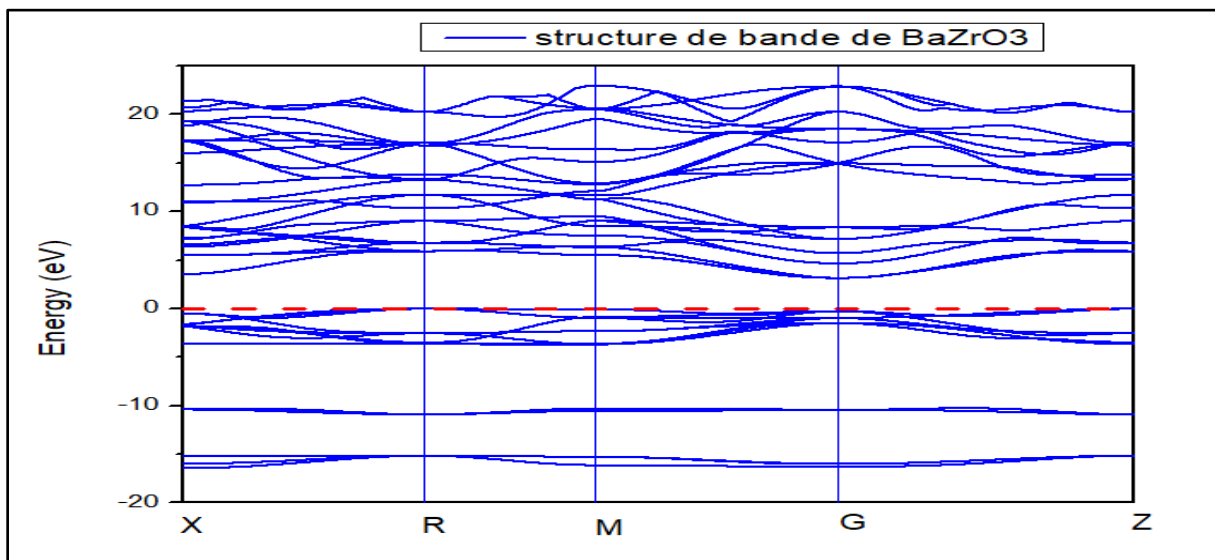


Figure III.3 : Structure de bande du BaZrO_3

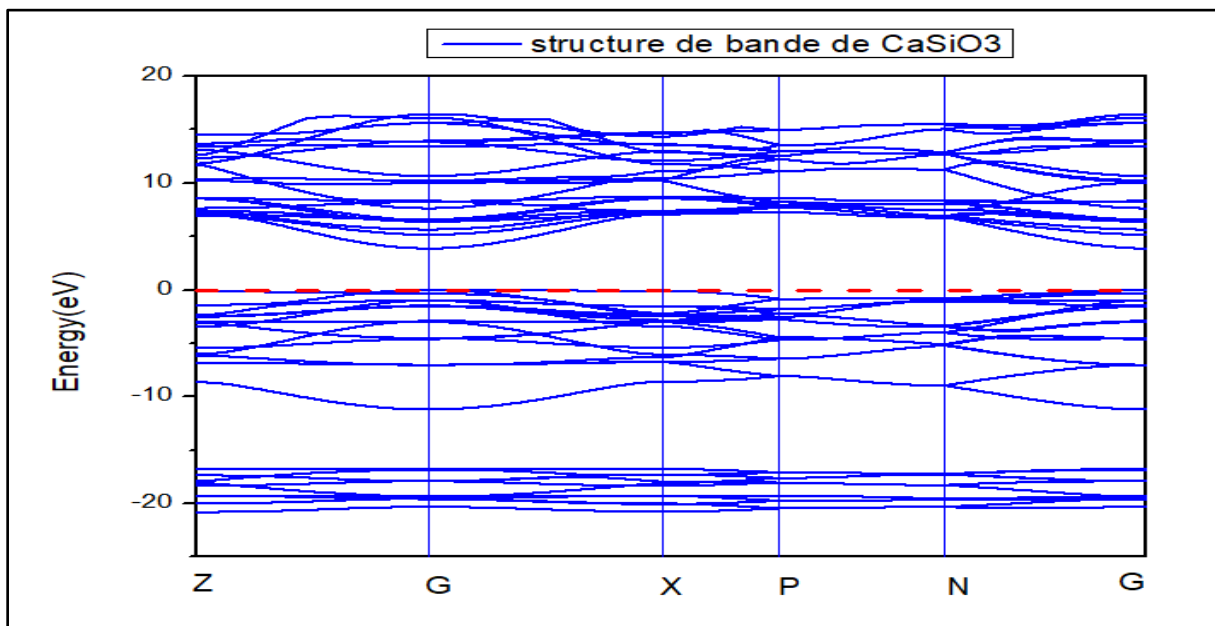


Figure III.4 : Structure de bande du CaSiO_3

Les structures des bandes électroniques calculées des deux matériaux sont montrées sur les figures III.3-III.4

Le niveau de Fermi E_F , représenté par la ligne horizontale de couleur rouge pour $E = 0$ eV, est situé en dessus du maximum (VBM) de la bande de valence pour les deux matériaux.

Le maximum de bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM) pour BaZrO_3 est situé au point X et R respectivement, ce qui entraîne à dire qu'il appartient au semi-conducteur à gap indirecte. Evaluant ainsi leur E_g calculé par l'approche de la GGA-PBE est 3.1769 eV donc, notre gap est en parfait accord avec les valeurs expérimentaux 3.410 eV.

Pour CaSiO_3 , le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est situé au point G avec une énergie de 3.887 eV, ce qu'il montre qu'il appartient au semi-conducteur à gap directe, est que nos résultat est en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux obtenus par d'autres auteurs 4.863 eV.

Une autre observation peut être faite; le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction pour les deux matériaux ne sont pas très dispersifs. Dans la direction M-G (pour BaZrO_3), et la direction X-P (pour le CaSiO_3), la direction B du cristal, les bandes d'énergie sont plates. Cependant, le long de la direction R-M (BaZrO_3) et G-X (CaSiO_3), dans le plan de base du cristal, les bandes d'énergie présentent une légère dispersion. C'est une caractéristique typique des cristaux uniaxiaux, où l'anisotropie du cristal affecte la structure de bande électronique.

IV.2. Densité d'état électronique (DOS)

Afin de déterminer l'origine des trois parties entièrement séparées qui caractérisent la structure de bandes électroniques de nos matériaux dans la fenêtre considérée pour l'énergie, nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS : total density of state) ainsi que les densités d'états partiels (PDOS : partiel density of state).

En analysant la densité d'états afin d'avoir la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments. Le code de calcul CASTEP nous a permis d'obtenir des courbes de DOS total et partiel. On peut remarquer que les états de valences sont divisés en deux éléments.

Les figures III.5 et III.6, montrent les densités d'états électroniques totales (TDOS : Total Density Of State), ainsi que les densités d'états partiels (PDOS : Partiel Density Of State) des deux matériaux BaZrO₃, CaSiO₃ respectivement. Pour une compréhension plus approfondie de la structure électronique nous avons analysé la densité d'états des électrons pour les deux matériaux.

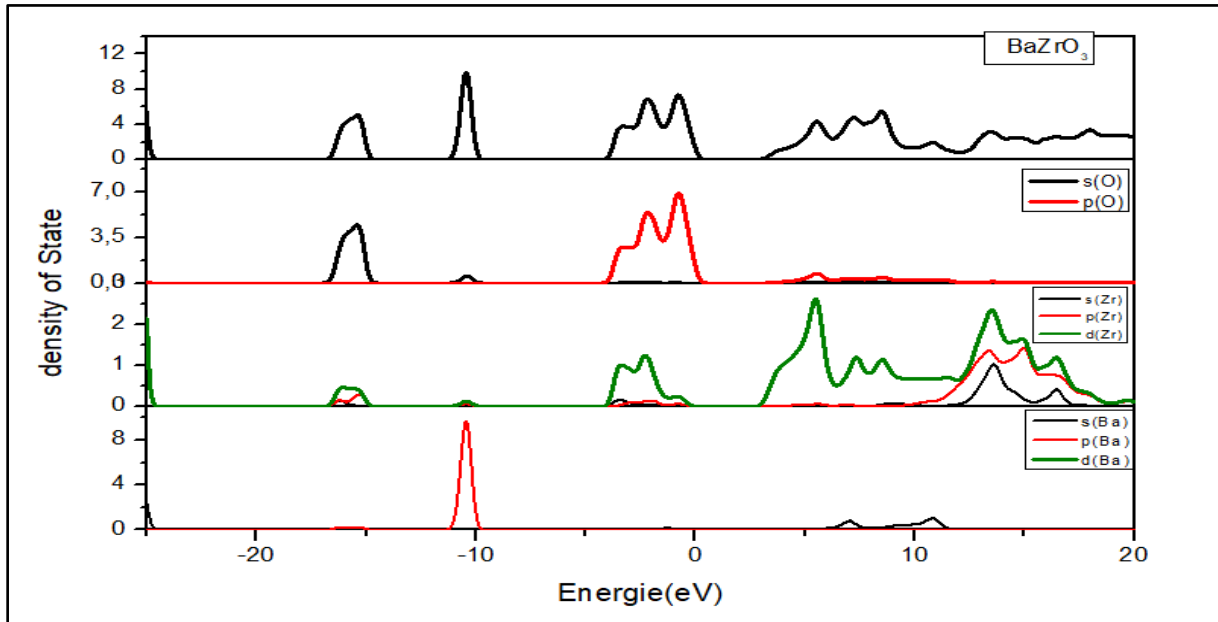


Figure III.5 : Densité d'état électronique total et partiel du BaZrO₃

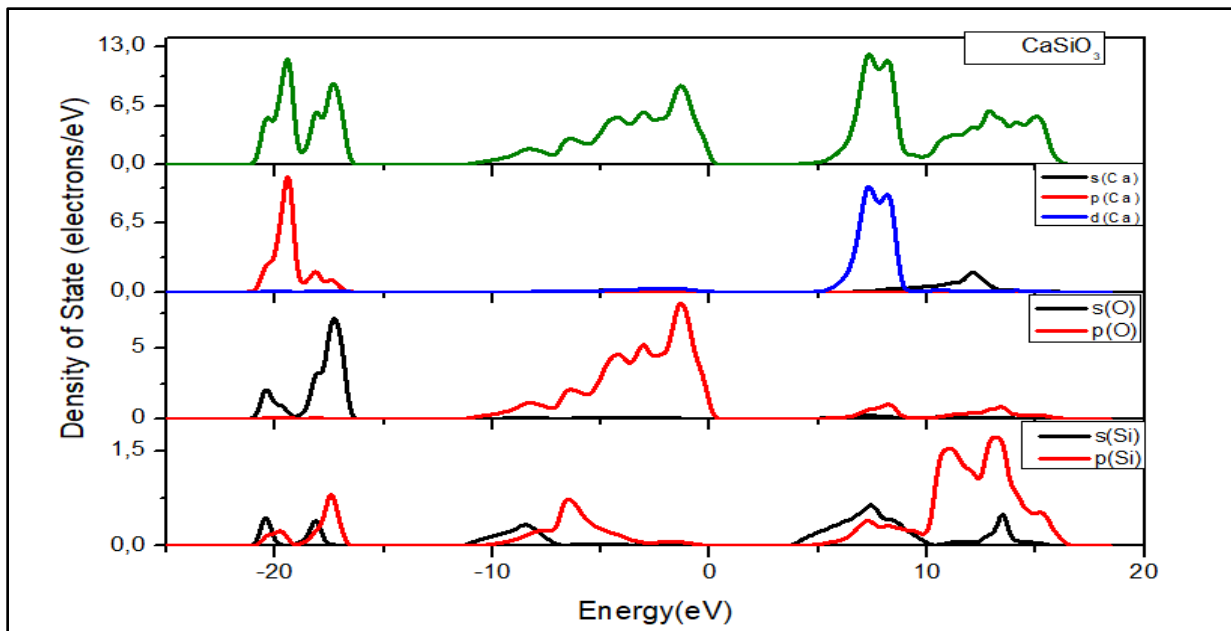


Figure III.6 : Densité d'état électronique total et partiel du CaSiO₃

D'après les figures III.5 et III.6 on remarque que :

- ✚ La partie interne qui est située à partir de **[-15 et -16 eV]**, l'orbital dominé dans cette partie est (2s de O) et une faible contribution de l'orbital (4d de Zr) pour BaZrO₃ et pour CaSiO₃ l'énergie intermédiaire dans l'intervalle **[-22 et -16 eV]** est dominé par l'orbital (3p de Ca) et l'orbital (2s de O) avec une petite contribution de (s et p de Si),.
- ✚ Pour la partie qui est située **[-11 et 0 eV]** on a trouvé qu'elle était occupée par l'orbital (2p de O) et faible contribution de (s et p de Si) pour CaSiO₃. Outre, le DOS totale de BaZrO₃ montre également un potentiel de bande étroite à **(-11 eV)**, cette bande est formée par l'orbital (5p de Ba) avec une faible contribution de l'orbital (2s de O) et (4d de Zr).
- ✚ La partie externe de la bande de valence **[-4.5 et 0 eV]** de BaZrO₃ est monopolisée par l'orbital (2p de O) et l'orbital (4d de Zr). Pour ce matériau cette distribution transversale montre qu'il y'a un double cratère ionique-covalent des interactions entre les atomes Zr et les atomes O.
- ✚ La partie extérieure de la bande de conduction qui est située **[4.5 et 20 eV]**, on a remarqué que cette partie est gouvernée par l'orbital (Zr-4d) avec une faible participation de (O-2p) et (Ba-5s) pour BaZrO₃. Et pour CaSiO₃, on a remarqué une forte domination par l'orbital (Ca-4d) et (s, p -Si) avec une faible contribution du (O-2p).

V. Propriétés élastique

On va calculer les propriétés élastiques selon le modèle présenté dans le chapitre II. Les constants élastiques C_{ij} déterminent la réponse d'un matériau à des forces (contraintes) externes, elles jouent un rôle très important dans la résistance mécanique du matériau. Elles nous fournissent également des informations sur le caractère des liaisons entre les plans atomiques adjacents, comme elles peuvent être une source d'information sur l'anisotropie dans le matériau et enfin la stabilité mécanique de la structure.

La pérovskite BaZrO₃ qui cristallise dans le système cubique, possède trois constants élastiques indépendants à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Tableau III.4 Les propriétés élastique de BaZrO₃ en GPa.

Les paramètres	Nos calculs	Exp [5]	Théorique [3]
C ₁₁	294.04760	322.5	292
C ₁₂	82.39940	79	77
C ₄₄	85.37060	70	82

Tableau III.5 : Les constantes élastiques en fonction de la symétrie de cristal.

Système cristallin	Groupe ponctuel de symétrie	Nombre des constantes indépendantes	Les constantes élastiques
Cubique	23, m-3, 432, 43m, m3m	03	C ₁₁ , C ₁₂ , C ₄₄
Hexagonal	6, -6, 6/m, 622, 6mm, -62m, 6/mmm	05	C ₁₁ , C ₃₃ , C ₄₄ , C ₁₂ , C ₁₃
Trigonal	32, 3m, -3m	06	C ₁₁ , C ₃₃ , C ₄₄ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄
(rhomboédrique)	3, -3	07	C ₁₁ , C ₃₃ , C ₄₄ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄ , C ₁₅
Tétragonal	422, 4mm, -42m, 4/mmm	06	C ₁₁ , C ₃₃ , C ₄₄ , C ₆₆ , C ₁₂ , C ₁₃
(quadratique)	4, -4, 4/m	07	C ₁₁ , C ₃₃ , C ₄₄ , C ₆₆ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₆
Orthorhombique	222, mm2, mmm	09	C ₁₁ , C ₂₂ , C ₃₃ , C ₄₄ , C ₅₅ , C ₆₆ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₂₃
Monoclinique	2, m, 2/m	13	C ₁₁ , C ₂₂ , C ₃₃ , C ₄₄ , C ₅₅ , C ₆₆ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₅ , C ₂₃ , C ₂₅ , C ₃₅ , C ₄₆
Triclinique	1, -1	21	C ₁₁ , C ₂₂ , C ₃₃ , C ₄₄ , C ₅₅ , C ₆₆ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄ , C ₁₅ , C ₁₆ , C ₂₃ , C ₂₄ , C ₂₅ , C ₂₆ , C ₃₄ , C ₃₅ , C ₃₆ , C ₄₅ , C ₄₆ , C ₅₆

V.1. critères de stabilité mécanique des BaZrO₃

Les valeurs prédites par nos calculs et celle d'autres travaux sont présentés dans le Tableau III.4. Il est intéressant de constater que les constants élastiques que nous avons calculés, sont Plus proches aux valeurs expérimentales que celles de la majorité des travaux théoriques Effectués. Nos résultats montrent que :

- Les conditions de stabilité mécanique (les critères de Born) pour une structure cubique [6] sont :

$$C_{11} > 0 \text{ et } C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0$$

a. Critères de stabilité mécanique pour le BaZrO₃

$$C_{11} (294.04760) > 0, C_{44} (85.37060) > 0, C_{11} (294.04760) - C_{12} (82.39940) > 0,$$

$$C_{11} (294.04760) + 2C_{12} (82.39940) > 0.$$

- Selon les critères de Born Les conditions de stabilité mécanique sont toutes satisfaites le matériau est donc mécaniquement stable.
- La valeur relativement élevée de C_{11} indique que le matériau résiste bien à une compression sous l'action de contrainte uni-axiale suivant les trois directions x, y et z.
- La faible valeur de C_{44} indique que ce matériau est moins résistant à un cisaillement dans les plans (100), (010) et (001) que la céramique ordinaire.

b. Critères de stabilité mécanique pour le CaSiO₃

Les systèmes cristallins monocliniques et tricliniques ont 13 et 21 constantes élastiques indépendantes, respectivement. Etant donné la complexité des équations obtenues, nous ne les montrerons pas ici. Lors de l'étude de ces cristaux à faible symétrie, il est généralement plus Pratique de conserver les coefficients de rigidité sous forme matricielle. Dans en particulier, le critère générique nécessaire et suffisant qui toutes les valeurs propres de C soient positives est facile à vérifier avec une simple routine d'algèbre linéaire. Si, néanmoins, on souhaite obtenir des expressions sous forme fermée pour les conditions de stabilité de monoclinique et triclinique systèmes, ils peuvent être obtenus comme six polynômes dans l'élastique constant en écrivant que les principaux mineurs principaux de C soient positifs. Pour les systèmes monocliniques, les polynômes seront de degré 4 (au plus), alors que pour les cristaux tricliniques ils seront de degré 6 (au plus). Des formes plus simples, y compris entièrement linéaires ou quadratiques, qui ont parfois été proposées dans la littérature [6], sont incorrects.

Le tableau I.5 résume les résultats obtenus pour le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young et le coefficient de Poisson pour les trois matériaux.

Module de compressibilité :

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

B=Module de cisaillement :

$$G = \frac{(c_{11}-c_{12}+3c_{44})}{5} \quad III.2$$

$$G' = \frac{(c_{11}-c_{12})}{2} \quad III.3$$

Le module de Young :

$$E = \frac{9BG}{3B+G'} \quad III.4$$

Le rapport de poisson :

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad III.5$$

Tableau III.6. Module de compressibilité, module de cisaillement, Module de Young et coefficient de poisson des BaZrO₃ et CaSiO₃ en GPa.

Matériaux	B _V	B _R	B _H	G _V	G _R	G _H	E	ν	B/G
BaZrO ₃	152.94	152.94	152.94	93.55	92.52	93.03	257.97	0.21	1.64
CaSiO ₃	213.43	213.24	213.33	135.39	123.00	129.19	374.37	0.52	1.65

On remarque d'après le Tableau III.5, que :

- ✚ le module de compressibilité et de cisaillement de CaSiO_3 est un peu supérieur à le BaZrO_3 , se montrant que le CaSiO_3 est plus fort que le BaZrO_3
- ✚ le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement, B/G est représenté comme un indicateur de ductilité et de fragilité [10]. Si $B/G > 1.75$, le matériau ça sera un matériau ductile. Par contre, si $B/G < 1.75$, Notre matériau se comporte de manière fragile. Donc, d'après les résultats qu'on a trouvé 1.64 et 1.65 pour BaZrO_3 et CaSiO_3 . les deux matériaux sont des matériaux fragiles.
- ✚ Le comportement élastique d'un matériau est le plus souvent caractérisé par le module d'élasticité appelé aussi module de Young. Il est défini comme rapport de la contrainte linéaire et de la déformation linéaire, qui indique la rigidité des matériaux, les deux pérovskites prennent des valeurs largement grandes et CaSiO_3 est résistant à la traction (rigide) par rapport à le BaZrO_3 .
- ✚ Le coefficient de Poisson est proposé comme indicateur de la directivité des liaisons covalentes. Pour les matériaux covalent sa valeur ça sera faible ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux ionique sa valeur est égal à ($\nu = 0.25$) [10,12]. Alors nous résultats montre que, la valeur de ν sont à environ 0.21 et 0.52 pour BaZrO_3 et CaSiO_3 . Donc la liaison interatomique est dominante par la contribution ionique.

VI. Propriétés optiques

C'est très important de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide. Par exemple l'absorption, la transmission, la réfraction, la diffusion et l'émission de la lumière. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés optiques des BaZrO_3 et CaSiO_3 dans différentes phases structurales. Nous nous concentrerons notre étude principalement sur la fonction diélectrique.

VI.1. Fonction diélectrique

L'analyse de la structure de la fonction diélectrique se basé sur les transitions liées à les structures de bande électronique représentées sur les figures III.3 et III.4. Elles sont résumées et illustrées par les figures III.7 et III.8.

La transition électronique entre la bande de valence vers la bande de conduction est représenté par chaque pic de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, le déplacement d'un électron dans la bande de valence vers la bande de conduction, produit une réponse optique avec une valeur exacte $E = E_V - E_C$, le premier pic représente le seuil d'absorption de la fonction diélectrique.

Tableau III.7: La grille du point k pour le calcul des paramètres optiques de BaZrO₃ et CaSiO₃

(Ecut)	Nombre de point k (k point)	Energie de coupure
BaZrO₃	30 x30x30 (680pts)	700 eV
CaSiO₃	12 x12 x14 (512 pts)	800 eV

On a trouvé que la fonction diélectrique de BaZrO₃ et CaSiO₃, est la même selon l'axe x et y mais selon z est différent donc on va tracer les fonctions diélectrique et les indices des réfractions selon x et z seulement.

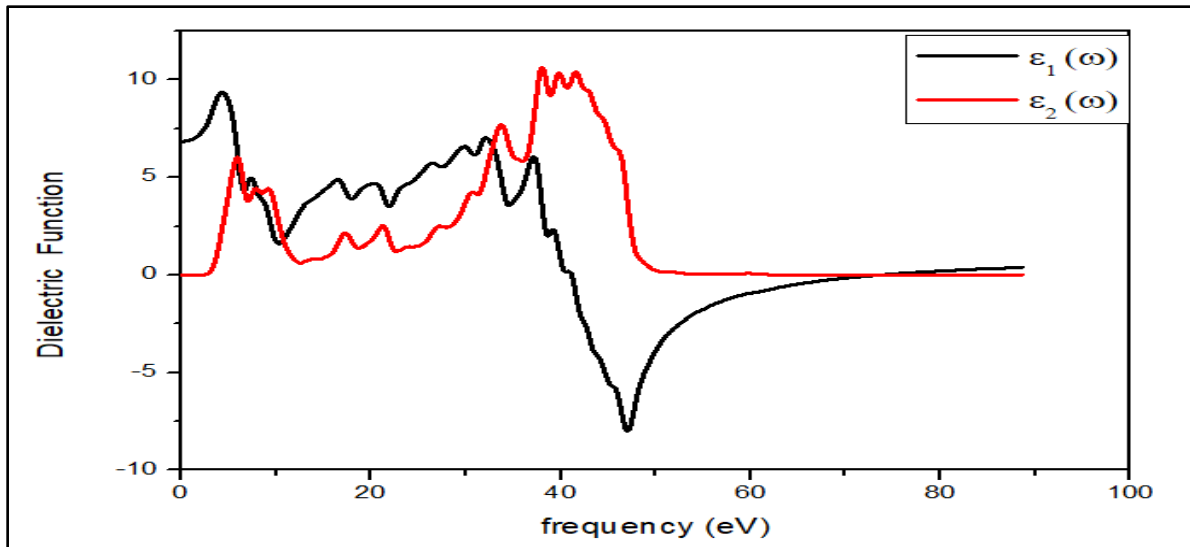


Figure III.7 : Les parties réelles $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la Fonction diélectrique de BaZrO_3 selon l'axe x et z

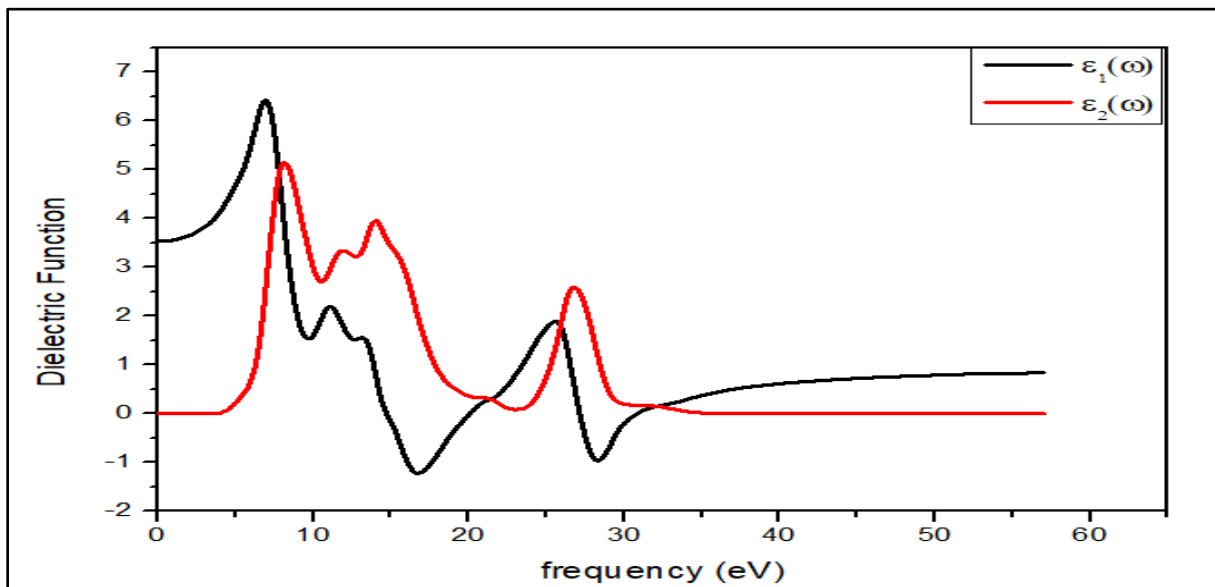


Figure III.8. Les parties réelles $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la Fonction diélectrique de CaSiO_3 selon l'axe x et z

D'après ces deux figures III.7 et III.8 nous pouvons analyser la fonction diélectrique :

- + Dans la partie imaginaire ϵ_2 dans la direction a , il y a onze pics essentiels pour le BaZrO_3 , Les quatre premiers pics situés à A à 5,94 eV (6.01 eV), B à 7,91 eV (8,10 eV) et C à 9,17 eV (10,22 eV) et D à 17.26 eV correspondent principalement à la transition de 4d de Zr et s de Ba avec une faible contribution de 2p de O.

- Et par rapport à CaSiO_3 , il existe cinq pics principaux le premier pic situé à A à 8.18 eV qui convient de la transition de d de Ca et s de Si et une faible participation de 2p de O, B à 11.81 eV produite par une transition de s de Ca et p de Si avec une légère contribution de 2p de O, Et pour la troisième correspondent à une transition de p de Si et très légère participation de 2p de O.

Après l'analyse des résultats de la fonction diélectrique on peut calculer l'indice de réfraction et coefficient d'absorption et tous les paramètres optiques pour nos deux pérovskites, avec ces paramètres on peut viser les applications à partir de domaine de transparence de chacun matériaux.

VI.2. L'indice de réfraction $n(\omega)$ le coefficient d'absorption $I(\omega)$

La figure III.9, III.10 présentent le coefficient d'absorption $I(\omega)$, le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du BaZrO_3 et CaSiO_3

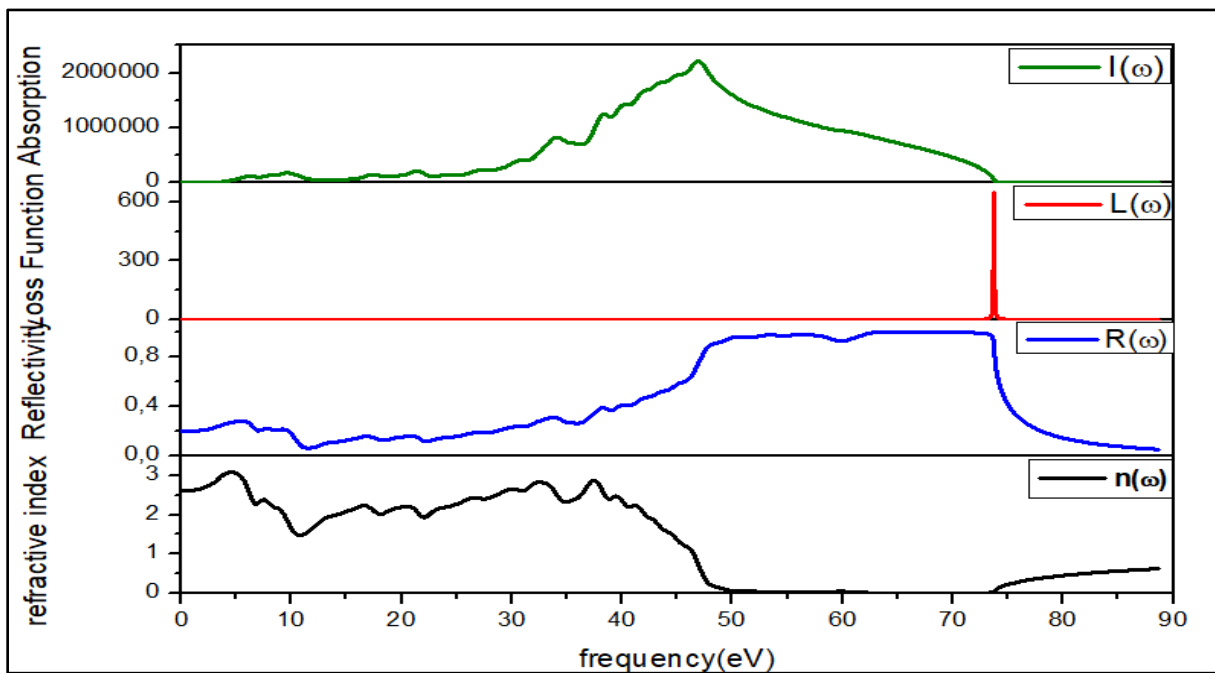


Figure III.9 : les propriétés optiques calculé : coefficient d'absorption $I(\omega)$, le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du BaZrO_3

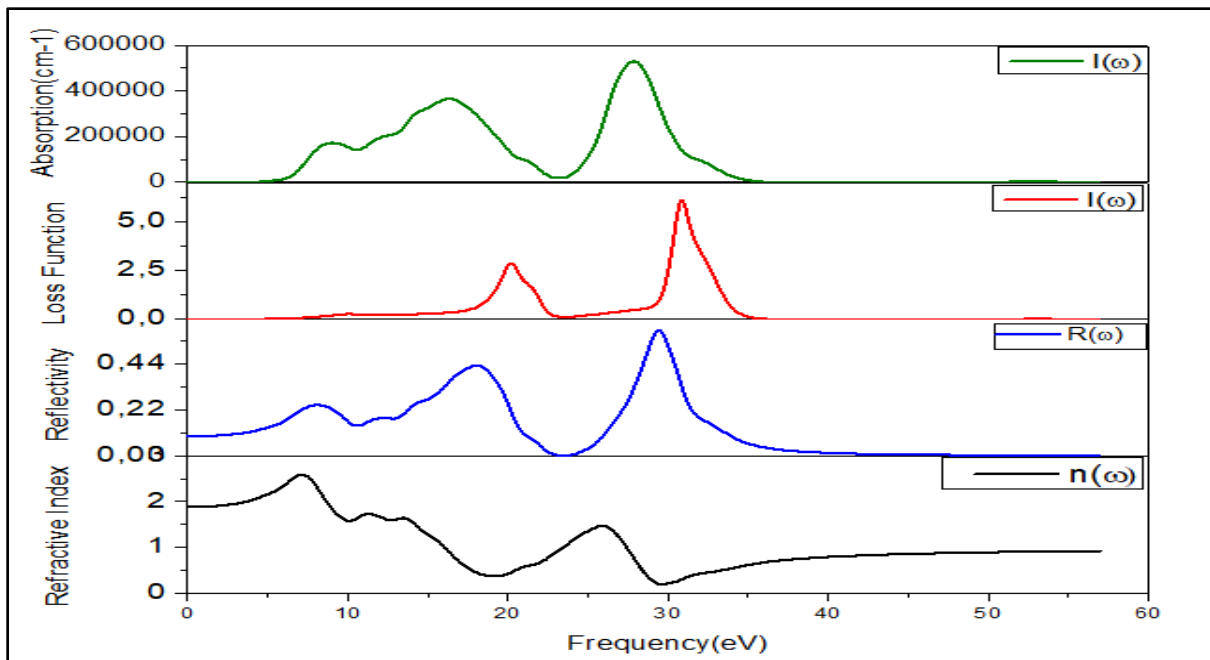


Figure III.10 : les propriétés optique calculé : coefficient d'absorption $I(\omega)$, le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du CaSiO_3

On analyse l'indice de réfraction on remarque que BaZrO_3 atteint une valeur de 0 eV environ 2.7. En outre, pour le CaSiO_3 l'indice de réfraction atteint une valeur de 1.9 pour 0 eV. Les valeurs des indices de réfractons de même ordre de grandeur par rapport aux autres matériaux.

Les courbes des coefficients d'absorption montrent qu'il y a deux régions d'absorption pour BaZrO_3 et une seule zone d'absorption pour CaSiO_3 :

Pour BaZrO_3 la première région est situé entre 3.55 eV et 12.28 eV qui correspond à une longueur d'one allons de 350 nm à 100 nm ce qui signifie que le BaZrO_3 est absorbent à partir de 3.5 eV la moitié de la région de proche UV jusqu'à 12.28 eV Extrême UV C.-à-d. absorbent dans la plupart de la région ultraviolet. La deuxième région d'absorption est située entre 15.59 eV à 74.03 eV (79nm-16nm) dans les régions extrêmes d'ultraviolet EUV. Donc le BaZrO_3 est transparent dans les régions visibles entre (1.24 eV à 3.2 eV) et l'infrarouge entre (1.24meV à 1.6eV).

Pour CaSiO_3 il y a une seule région d'absorption entre 5.56 eV et 35.77 eV, cette région contient deux pic le première entre 5.56 eV et 23.23 eV (223 nm et 53 nm) le deuxième pic entre 23.23 eV et 35.77 eV (53 nm et 34 nm), absorbent de la région proche UV jusqu'à 35 eV la moitié de la région Extrême UV donc il est presque absorbent dans la plupart zone UV.

VII. Conclusion

Par un calcul ab-initio qu'est basé sur la DFT et la méthode du pseudo-potential à ondes planes on a déterminées les propriétés structurales, électriques, élastiques et optiques des deux matériaux BaZrO_3 et CaSiO_3 .

- ✚ Pour les paramètres de maille en utilisant la méthode de GGA-PBE et on a trouvé que nos calculs sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.
- ✚ Les calculs qui sont effectués sur la structure électronique à travers les structures de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) ont présenté les deux matériaux comme des semi-conducteurs à large gap directe et indirecte pour les deux matériaux CaSiO_3 et BaZrO_3 respectivement.
- ✚ Le calcul des constantes et des modules qui décrivent le comportement élastique de ces deux matériaux nous a montré qu'ils sont mécaniquement stables.
- ✚ Par rapport à l'étude des propriétés optiques ont été calculées et commentées pour une large gamme de fréquences spectrales et même nous avons donné une idée sur le domaine d'utilisation dans les applications optiques.

Références :

- [1] Stewart J. Clark, I, Matthew D. Segall, Chris J. Pickard et al, First principles methods using CASTEP, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567–570.
- [2] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865-3868 (1996).
- [3] Levin, I., Amos, T. G., Bell, S. M., Farber, L., Vanderah, T. A., Roth, R. S., & Toby, B. H. (2003). Phase equilibria, crystal structures, and dielectric anomaly in the BaZrO₃–CaZrO₃ system. *Journal of Solid State Chemistry*, 175(2), 170-181.
- [4] <https://materialsproject.org/materials/mp-4429/>
- [7] Terki, R., Feraoun, H., Bertrand, G., & Aourag, H. (2005). Full potential calculation of structural, elastic and electronic properties of BaZrO₃ and SrZrO₃. *Physica status solidi (b)*, 242(5), 1054-1062.
- [9] Felix Mouhat and François-Xavier Coudert* PSL Research University, Chimie ParisTech–CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005 Paris, France (Received 1 October 2014; revised manuscript received 20 November 2014; published 5 December 2014)
- [10] Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.
- [11] Schroers, J., & Johnson, W. L. (2004). Ductile bulk metallic glass. *Physical review letters*, 93(25), 255506.
- [12] Sun, N., Zhang, X., Qin, J., Ning, J., Zhang, S., Liang, S., ... & Liu, R. (2014). First principle study of elastic and thermodynamic properties of ZrZn₂ and HfZn₂ under high pressure. *Journal of Applied Physics*, 115(8), 083514



**Conclusion générale et
Perspectives**

Conclusion générale et Perspectives

Au cours de ce mémoire, nous avons essayé d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des pérovskites de type ABO_3 ($BaZrO_3$ et $CaSiO_3$) à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels à ondes planes comme ils sont implémentées dans le code CASTEP.

Les matériaux choisis pour cette étude sont les pérovskites $BaZrO_3$ et $CaSiO_3$, vue leur propriétés remarquables, notamment leur importante stabilité mécanique et optiques.

- ✚ Dans un premier temps dans le premier chapitre nous avons effectué une étude bibliographique des pérovskites et leurs critères de stabilités on a aussi parlé des intérêts des pérovskites et leurs domaines d'applications.
- ✚ Après dans le deuxième chapitre on a détaillé le cadre théorique avec lequel on a effectué le calcul des différentes propriétés étudié dans les chapitres III.
- ✚ Pour le troisième chapitre où nous avons présenté les résultats de nos calculs et leurs interprétations est structuré comme suit :

Dans le troisième chapitre le calcul de la structure électronique révélé que $BaZrO_3$ possède un gap indirecte de 3.1769 eV, pour $CaSiO_3$ il appartient au semi-conducteur à gap directe avec une valeur de 3.887 eV. Après le calcul des propriétés mécanique des deux matériaux $BaZrO_3$ et $CaSiO_3$ on a trouvé que nos matériaux possèdent de bonne propriétés mécaniques et leurs conditions de stabilité mécanique sont satisfaites. Et par rapport à le calcul des différentes propriétés optiques coefficient d'absorption $I(\omega)$, le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, l'indice de réfraction et la réflectivité $R(\omega)$ nous a permet d'avoir une idée sur les applications de ces matériaux.

Nos résultats obtenus des différents calculs des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques pour les deux matériaux montrent que ces matériaux sont des bons candidats pour divers domaines technologiques selon les propriétés calculées. Les intervalles de bande calculés sont compatibles avec les valeurs théoriques disponibles mais moins que les valeurs expérimentales en raison de la sous-estimation bien connue de DFT.

Les travaux du présent mémoire présentent une contribution à l'étude par voie ab-initio de quelques propriétés physiques des pérovskites ($BaZrO_3$, $CaSiO_3$), Cependant, elles restent encore d'autres propriétés de ces composés qui méritent tel que l'effet de la pression et la température sur les différentes propriétés de ces matériaux ainsi que l'étude des autres phases des matériaux qui possèdent un changement de phase dans cette famille des pérovskites.

ملخص :

تقدم هذه دراسة نموذج، تقوم على الحساب ab-initio للخصائص الإلكترونية الميكانيكية والضوئية للمواد البيروفسكايت، والتي تعد مرشح واعد في العديد من المجالات. أجريت العملية الحسابية في الإطار العام لنظرية الكثافة الوظيفي (DFT). نتائجا موثقة وتمت مقارنتها مع البيانات النظرية والتجريبية وهي في توافق جيد جدا مع تلك التجريبية.

Résumé :

Ce manuscrit présente une étude modélisatrice, porte sur l'élaboration des calculs ab-initio des propriétés électroniques, structurales, mécaniques et optique des pérovskites, qui sont des candidats prometteurs dans de nombreux domaines. Le calcul a été mené dans le cadre général de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), le formalisme du pseudo potentiel et des ondes planes (PW-PP). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). Nos résultats son documentés et comparés avec les donné théoriques et expérimentales et ils sont en très bon accord avec celle de l'expérimental.

Abstract

This manuscript present a modeling study, deals with the elaboration of ab-initio calculations of the electronic, structural, mechanical and optical properties of perovskites, which are promising candidates in many areas. The calculations were carried out in the general framework of the functional density theory (DFT), the formalism of the pseudo potential and plane waves (PW- PP). The exchange and correlation energy is evaluated as part of the generalized gradient approximation (GGA-PBE). Our results are documented and compared with theoretical and experimental data and they are in very good agreement with that of the experimental.