

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة سعيدة – د. مولاي الطاهر
UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR

كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et Technologie

قسم علوم المادة
Département de Science de la matière

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Intitulé :

Etude de Premier Principe des Propriétés Structurales Electroniques et Optiques des Doubles Pérovskites Ba_2XWO_6 ($X = Zn, Cd$)

Présenté par :

BELKHEIR Abdeldjalil

Soutenu le 19/06/2025 devant le jury composé de :

M. ELKURTI Mohammed	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Président
M. BADOUI Abdelhamid	Centre Universitaire de Naâma – SALHI Ahmed	Encadrant
M. BOUTALEB Habib	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Co- Encadrant
M. AMARA Kada	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examineur

Année universitaire 2024/2025

Avant tout, je remercie ALLAH qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Je remercie mon encadreur Monsieur BADAoui Abdelhamid doctorant à Centre Universitaire de Naâma, et Co-encadreur Monsieur BOUTALEB Habib, Professeur à l'université de Saida pour m'avoir proposé un sujet de mémoire, ainsi que pour leur dirigé et suivi ce travail et pour Leur patience avec moi.

❖ A toutes mes proches amies :

- Abdelali
 - Ammar
 - Cheikh
 - Mohamed
 - Abdelbaset
 - Ameer
 - Khairuddin
 - Hadj Kadour

A toute la famille **BELKHEIR** et **ARBAoui**

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

Enfin, je voudrais également exprimer ma gratitude à ceux qui m'ont soutenu à certaines étapes de mes études, directement ou indirectement, et qui m'ont soutenu pendant ces cinq années.

A ma mère & mon père ...

*Ceux Qui m'ont toujours encouragé et m'ont donné de l'espoir et n'ont
Jamais cessé de prier pour moi, que Dieu les protège.*

A ma sœur

A mes oncles et mes tantes

A tous mes amis

A tous mes collègues

A tous mes enseignants

A la mémoire de ma grand-mère ...

NOMENCLATURE UTILISEE

t	Facteur de tolérance.
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
E_{xc}	Energie d'échange et de corrélation.
R_{MT}	Rayon des sphères Muffin-Tin.
LDA	Approximation de la densité locale.
LSDA	Approximation de la densité de spin locale.
GGA	Approximation du gradient généralisé.
mBJ	Beck-Johnson modifié.
APW	Onde plane augmentée.
FP-LAPW	Des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.
SCF	cycle auto cohérent.
BZ	zone de Brillouin.
E_F	Energie de Fermi.
DOS	Densité d'états.
TDOS/PDOS	Densité d'états totale/ Densité d'états partielle.

Résumé :

Des calculs de premier principe ont été effectués sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé de Double pérovskite **Ba₂XWO₆ X (Zn, Cd)**. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (**FP-LAPW**) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) a été utilisée. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (**GGA-PBE**). Les propriétés structurales calculés tels que paramètre de maille et le module de compressibilité sont comparables aux données expérimentales et théoriques disponibles. La structure de bande révèle que le composé **Ba₂XWO₆** est un semi-conducteur à gap indirect (**L-X**) avec une bande interdite énergétique d'environ **1.983 eV** pour **Zn** et **1.359 eV** pour **Cd**. Nous analysons également les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité et le coefficient d'absorption.

Mots clés : double Pérovskite, bande interdite, coefficient d'absorption, propriétés optiques.

Abstract :

First principle calculations were performed on the structural, electronic and optical properties of the double perovskite **Ba₂XWO₆ X (Zn, Cd)** compound. The full potential linearized augmented plane wave (**FP-LAPW**) method based on the theory of density functional theory (**DFT**) was used. The exchange and correlation potential is treated by the generalized gradient approximation (**GGA-PBE**). The calculated structural properties such as lattice parameter and compressibility module are comparable to the available experimental and theoretical data. The band structures reveal that **Ba₂XWO₆** is semiconductor with indirect band gap (**L-X**) with energy band gap of about **1.983 eV** four **Zn** and **1.359 eV** four **Cd**. We also analyse the optical properties such as the dielectric function, refractive index, reflectivity and absorption coefficient.

Key words: double Perovskite, band gap, absorption coefficient, optical properties.

ملخص:

تم استخدام حسابات المبادئ الأولى لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والضوئية لمركب ثنائي بيروفسكايت Ba_2XWO_6 X (Zn, Cd) تم استخدام طريقة تقريب الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) القائمة على نظرية الكثافة الدالية (DFT) تتم معالجة كمون التبادل والارتباط بواسطة تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) الخصائص الهيكلية المحسوبة مثل ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط موافقة تماما مع البيانات التجريبية والنظرية المتاحة. تكشف بنية الإلكترونية أن المركب Ba_2XWO_6 هو شبه ناقل ذات فجوة غير مباشرة (L-X) مع وجود فجوة في نطاق طاقة تبلغ حوالي 1.983 eV ل Zn و 1.359 eV ل Cd نحلل أيضًا الخصائص الضوئية مثل الدالة الثنائية، معامل الانكسار، الانعكاسية ومعامل الامتصاص.

الكلمات المفتاحية: ثنائي البيروفسكايت , فجوة طاقة , معامل الامتصاص، الخواص الضوئية

TABLE DES MATIERES

Remerciements	i
Dédicace	ii
Nomenclature	iii
INTRODUCTION GENERALE	01
Références	04
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES MATERIAUX PEROVSKITES	05
I.1. Introduction	06
I.2. Description de la structure pérovskite	06
I.3. Stabilité de la structure pérovskite	07
I.3.1. Facteur de tolérance	08
I.3.2. Le rapport du volume	10
I.3.3. L'iconicité des liaisons anions-cations	10
I.4. Effet Jahn-Teller	11
I.5. Types Pérovskites et classifications	11
I.6. Les antipérovskites	12
I.7. Les Doubles Pérovskites	12
I.8. Fabrication des pérovskites	13
I.9. La structure de Ba_2XWO_6	14
I.9. Application technologique des matériaux pérovskites	14
I.10. Conclusion	15
Références	16
CHAPITRE II : CADRE THEORIQUE	18
II.1. Introduction	19
II.2. Equation de Schrödinger	19
II.3. L'approximation de Born- Oppenheimer	20
II.4. Le principe variationnel	21
II.5. Méthodes ab-initio	21
II.5.1. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock	21
II.5.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité	26
II.5.2.1. Une fonctionnelle et son développement en série de Taylor	27
II.5.2.2. L'approximation de Tomas-Fermi	28
II.5.2.3. Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham	29
II.5.2.4. Traitement de la fonctionnelle échange-corrélation	30
II.5.2.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	30
II.5.2.4.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	31

II.5.2.4.3. Formalisme de la méthode DFT+U (L(S)DA+U et GGA+U)	32
II.5.2.4.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	32
II.5.2.5. Choix de potentiel et des bases	33
II.5.2.5.1. La méthode du pseudopotentiel	34
II.5.2.5.2. Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW)	35
II.5.2.5.3. Les méthodes tout électron (FP-LAPW)	36
II.6. Paramètres de calcul	36
II.6.1. Echantillonnage de la zone de Brillouin et points k	36
II.6.2. L'énergie de coupure E _{CUT}	37
II.7. Le code de calcul WIEN2k	37
II.7.1. L'initialisation du code	38
II.7.2. Calcul auto-coherent	38
II.7.3. Détermination des propriétés	39
II.8. Conclusion	41
Références	42
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	44
III.1. Introduction	45
III.2. Détails de calcul	45
III.3. Le double pérovskite Ba ₂ XWO ₆ X (Zn ,Cd)	47
III.3.1. Propriétés structurales	49
III.3.2. Propriétés électroniques	50
III.3.2.1. Structure de bande	50
III.3.2.2. Densités d'états (DOS)	53
III.3.3. Propriétés optiques	54
III.3.3.1. La fonction diélectrique	55
III.3.3.2. Indice de réfraction	56
III.3.3.3. Réflectivité	56
III.3.3.4. Absorption	57
III.4. Conclusion	59
Références	60
CONCLUSION GENERALE	61

INTRODUCTION GENERALE

Le domaine de la science des matériaux concerne la recherche, l'élaboration, la caractérisation et la synthèse de nouveaux matériaux. C'est une discipline pluridisciplinaire axée sur l'analyse des attributs majeurs des matériaux, comme leurs propriétés physico-chimiques. Les caractéristiques des matériaux sont déterminées par les types de liaisons chimiques, la disposition des atomes et la microstructure, qui est l'examen des relations entre l'agencement à l'échelle atomique.

Actuellement, il est possible de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des modélisations où « **Des expériences virtuelles** » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable.

Il existe une multitude de techniques développées au fil des dernières décennies pour calculer diverses propriétés. Parmi elles, les méthodes ab-initio se distinguent en devenant un instrument fondamental pour l'évaluation des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques de systèmes complexes. Elles constituent également un instrument privilégié pour la prédiction de nouveaux matériaux.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**), une technique ab-initio, figure parmi les approches les plus reconnues et précises aujourd'hui pour le calcul de la structure électronique des matériaux selon la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**). Elle est restée de loin la plus employée et la plus performante pendant de nombreuses années. Elle possède l'atout de pouvoir gérer un nombre considérable d'atomes [1,2].

Ces dernières années, les matériaux double pérovskites ont gagné une immense popularité et sont devenus l'un des sujets de recherche les plus stimulants, attirant particulièrement l'attention des chimistes et des physiciens du solide. La famille des double pérovskites **A₂BB'X₆** possède une multitude de caractéristiques : la ferroélectricité, la piézoélectricité, la pyroélectricité, l'optique non linéaire, la supraconductivité et la magnétorésistance géante [3,4].

De nombreuses applications technologiques dans le secteur des capteurs et de l'électronique utilisent déjà ces matériaux. Malgré leur structure cubique simple identique à haute température, l'attrait de ces composés réside principalement dans les déformations structurales qu'ils peuvent manifester à des températures plus basses. Toutefois, une compréhension claire des propriétés physico-chimiques d'un matériau passe d'abord par une connaissance précise de sa structure à l'échelle atomique.

Les oxydes de pérovskite double sont une classe de matériaux cristallins présentant une structure dérivée de la pérovskite simple (ABO_3), mais avec une occupation ordonnée ou désordonnée de deux cations distincts sur le site **B** ou **A**. Leur formule générale est souvent notée $A_2B'B''O_6$ ou $AA'B_2O_6$, où **B'** et **B''** sont des cations de métaux de transition différents. Ces matériaux suscitent un intérêt majeur en science des matériaux pour leurs propriétés magnétiques, électroniques et catalytiques.

Ba₂ZnWO₆ est un matériau pérovskite double cubique (**groupe spatial $Fm-3m$**) aux propriétés optiques remarquables, notamment une émission jaune sous **UV** et une luminescence rouge après dopage avec **Eu³⁺/Li⁺**, ouvrant des applications en phosphores pour **LEDs**. Ses propriétés mécaniques et thermodynamiques, comme une faible anisotropie élastique et une stabilité thermique modélisée, en font un candidat pour des composites diélectriques.

Ba₂CdWO₆, bien que moins documenté, partagerait probablement une structure cubique similaire, mais avec des distorsions potentielles liées à la taille ionique plus grande du **Cd²⁺**, influençant ses propriétés optiques et électroniques, bien que des études spécifiques restent nécessaires pour confirmer ces tendances.

La double pérovskite idéale montre également une symétrie cubique pour un facteur de tolérance (**$t \approx 1$**) avec un groupe d'espace (**$Fm-3m$**), et le paramètre du réseau est le double de celui du l'aristo-type cubique simple **ABX₃**, qui est étudié par Lavat et Baran [5,6]. Ce qui nous intéresse dans ce travail, ce sont les composés de la famille double pérovskite avec la formule **Ba₂XWO₆**.

Cette étude est axée sur l'étude propriétés structurales, électroniques et Optiques des Doubles Pérovskites **Ba₂XWO₆** pour **X : Zn et Cd**. En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité basée sur la méthode **FP-LAPW** implémentée dans le code Wien2k [7-8].

Le premier chapitre aura trait aux généralités sur la structure pérovskite, et leurs structures dérivées, ainsi les conditions de stabilité, classification des pérovskites, et propriétés physico- chimiques et applications technologique de ces derniers.

Réservé au cadre théorique, le deuxième chapitre présentera les fondements théoriques de l'outil de la simulation quantique utilisé, à savoir la méthode **FP-LAPW** basée sur la fonctionnelle de la densité **DFT**.

Le troisième chapitre sera consacré aux résultats obtenus pour les composés étudiés. Ce

INTRODUCTION GENERALE

etude des propriétés structurales, électroniques, optiques du double pérovskite **Ba₂XWO₆** Pour
X : Zn et **X : Cd**

Ce manuscrit sera achevé par une synthèse globale des résultats obtenus, donnée sous forme d'une conclusion générale.

Références

- [1] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133, (1965).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2, (2001).
- [3] K. Uusi-Esko, J. Malm et al, Materials Chemistry and Physics, 112, 1029-1034, (2008).
- [4] R. H. E. Van Doorn, H. J. M. Bouwmeester, et al, Solid State Ionics. 111,263, (1998).
- [5] V. M. Goldschmidt, Geochemistry, ed. 2. Oxford Univ. Press, Oxford (1958).
- [6] Lavat, A. E. Baran, E. J. Vibrat.32(2).167-174. (2003)
- [7] P.Blaha, et al, Wien2k, T.U. Wien, Editor.Vienna, (2001).
- [8] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, (1981).

CHAPITRE I

Etat de l'art sur les matériaux pérovskites

I.1. Introduction

Les pérovskites constituent l'une des familles principales d'oxydes cristallins. Leur dénomination provient du minéral CaTiO_3 , qui possède une structure cristalline similaire. Ce minéral a été décrit pour la première fois en 1830 par le géologue **Gustav Rose**, qui l'a nommé en hommage au célèbre minéralogiste russe, le comte **Lev Aleksevich von Perovski**.



Figure I.1 : *Lev Aleksevich von Perovski*.

I.2. Description de la structure pérovskite

Beaucoup de composés adoptent la structure pérovskite. Cette dénomination provient du minéral CaTiO_3 . En 1839, **Gustav Rose**, un géologue allemand qui fut le premier à examiner ce composé naturel, lui donna son nom en honneur du **Comte Lev Aleksevich von Perovski** [1] un minéralogiste russe reconnu. L'espace **Pm-3m**, avec un paramètre $a \approx 4 \text{ (\AA)}$ est utilisé pour décrire la pérovskite idéale ABO_3 . Il s'agit d'une structure tridimensionnelle où le cation **B**, le plus petit, se situe dans un contexte octaédrique. Les sommets relient les octaèdres tandis que le cation **A**, situé au centre de polyèdres contenant 12 oxygènes, les relie par des faces carrées.

En réalité, selon le choix de la source d'origine, on distingue deux méthodes pour décrire la structure. Dans la première illustration (**Figure I.2 (a, b)**) **A** est initialement situé à la position **1a** $(0, 0, 0)$, **B** se situe au milieu du cube à la position **1b** $(1/2, 1/2, 1/2)$, tandis que les atomes **X** se trouvent au centre de chaque arrête, dans la position **3d** $(0, 0, 1/2)$. En second lieu (**Figure I.2 (c, d et e)**), l'origine est déplacée d'un vecteur $(1/2, 1/2, 1/2)$, ce qui conduit **A** à la position **1b** $(1/2, 1/2, 1/2)$, tandis que **B** se situe à la position **1a** $(0, 0, 0)$. Les atomes **X** se trouvent au centre de chaque face dans la position **3c** $(1/2, 1/2, 1/2)$. On peut la décrire comme un empilement cubique de faces centrées (ABCABC...).

Ces composés ont pour formulation générale ABX_3 , où **A** est un cation de grande taille (*Ca, Sr, Ba, Pb, Bi...*), **B** est un cation de petite taille (*Ti, Zr, Fe, Sc...*) et **X** généralement est un ion halogénure ou bien un chalcogénures [2]. Dans sa description classique, sous forme d'empilement

de polyèdres, les anions **X** et les cations **B** forment des octaèdres **BX₆** réguliers liés par leurs sommets le long des directions **[100]** du cube. Les cations **A**, de plus grande taille, se placent au centre de la large cavité cuboctaédrique formée par **8** octaèdres **BX₆**. Cette structure est celle, par exemple au composé **SrTiO₃** à la température ambiante [3,4].

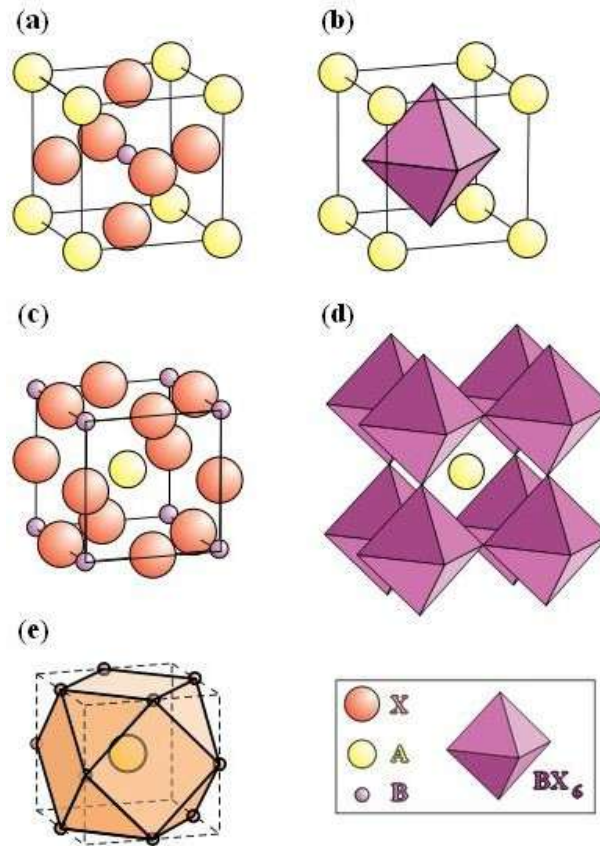


Figure I.2 : Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale. (a) positions des atomes avec *A* à l'origine (b) octaèdres de coordination *BX₆* dans le centre (c) positions des atomes avec *B* à l'origine (d) octaèdres de coordination *BX₆* dans les sommets (e) coordination cuboctaédrique *AX₁₂* [5].

I.3. Stabilité de la structure pérovskite

Dans une structure pérovskite idéale, les ions se positionnent de manière tangentielle et les octaèdres **BX₆** se positionnent de manière idéale pour créer un réseau tridimensionnel sans déformation de symétrie cubique. La stabilité de cette structure optimale repose sur plusieurs facteurs, les plus cruciaux étant : facteur de tolérance, le rapport du volume et L'ionicité des liaisons anions-cations

I.3.1. Facteur de tolérance

Le facteur de tolérance (**t**) a été défini par Goldschmidt (1926) [6]. Ce facteur est très important pour la plus part des fluors pérovskites, car on sait que la taille des cations **A** et **B** joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite soit stable ou non et aussi pour l'existence des distorsions. Pour le facteur de tolérance **t** en utilisant les rayons ioniques Où R_A , R_B , et R_X sont respectivement les rayons ioniques des cations **A**, **B** et de **F**, $d(A-F)$ et $d(B-F)$ sont les distances cation-Fluore (**Figure I.3**).

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d_{A-X}}{d_{B-X}} \quad \text{Ou} \quad t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} * (R_B + R_X)} \quad d: \text{distance} \quad (\text{I.1})$$

**Pour Ba_2XWO_6 , t varie typiquement entre 0.90 et 1.04*

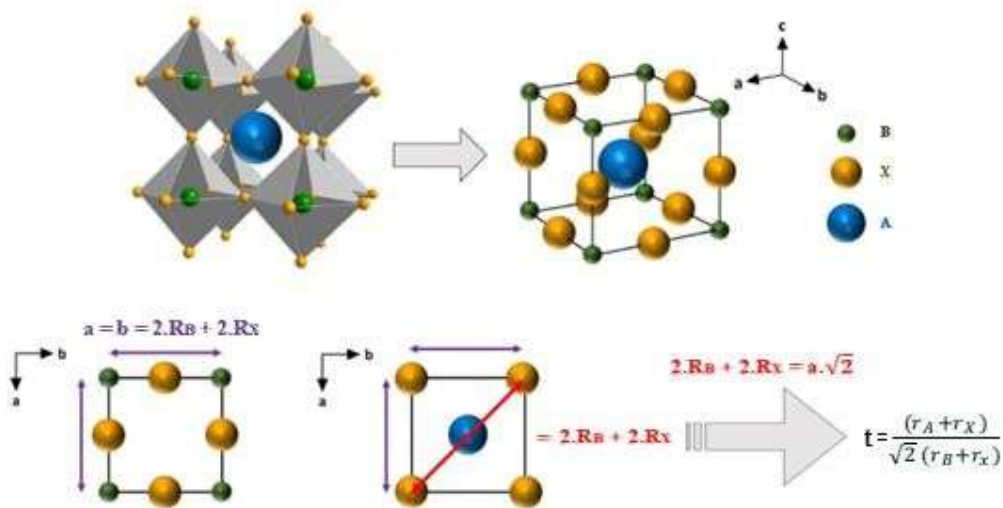


Figure I.3 : Représentations de l'unité cubique ABX_3 expliquant la relation trigonométrique des rayons ioniques et aboutissant au facteur de tolérance de Goldschmidt.

L'idée du facteur de tolérance est couramment employée pour définir et examiner les liens entre la structure et les caractéristiques qui peuvent se présenter dans les composés pérovskites. Le facteur de tolérance de Goldschmidt, basé sur des considérations géométriques basiques, reflète la balance entre les longueurs des liaisons **A-X** et **B-X** tout en reflétant les distorsions présentes dans la structure (comme les déformations, les rotations, le passage d'octaèdres...).

Ce facteur géométrique désigne la différence par rapport à l'idéalité de la pérovskite produite, ce qui suggère une déformation structurelle. Lorsque $0,75 < t < 1,06$, la structure de la pérovskite

reste stable et se manifeste sous la forme d'une maille cubique optimale sans distorsions pour une valeur du facteur de tolérance $t = 1$ [7]. Par contre, quand on dépasse cette valeur, la symétrie de la maille est abaissée et cette dernière peut être soumise à différentes distorsions : Pour un facteur de tolérance situé dans l'intervalle $0.75 \leq t \leq 0.95$, la structure aura une distorsion orthorhombique et lorsqu'il se trouve entre $0.95 \leq t \leq 0.99$, la structure sera rhomboédrique. Finalement, pour $0.99 \leq t \leq 1.06$, la structure sera cubique. On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme le montre le **Tableau I.1**

Tableau I.1 : L'évolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance

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

L'emploi du facteur de tolérance t ne se limite pas à donner des indications sur **la stabilité** des structures, mais permet aussi d'acquérir des informations essentielles sur les **caractéristiques physiques des matières**.

- Pour $t > 1$, lorsque le cation situé sur le site **A** remplit entièrement la cavité, le cation du site **B** se déplace hors du centre de la cavité pour réduire les distances **B-O** et diminuer la coordinance du cation **B**. Ce phénomène, observé par exemple pour les composés **BaTiO₃** ($t=1,063$) et **PbTiO₃** ($t=1,001$) à température ambiante [8,9], favorise généralement l'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique.
- Lorsque $t < 1$, le cation situé sur le site **B** remplit la cavité octaédrique, tandis que le cation sur le site **A** est plus petit que la cavité cuboctaédrique. Par conséquent, la cavité se déforme pour minimiser les distances **A-O** et réduire la coordination du cation sur le site **A**. Cela peut être observé dans le composé **BiFeO₃** ($t = 0,913$), qui présente des propriétés ferroélectriques [10]

* Dans ce contexte, plusieurs recherches se sont concentrées sur la détermination du facteur de tolérance pour anticiper et recenser les changements structuraux de divers composés.

I.3.2. Le rapport du volume

Il est également possible de mentionner le rapport (**VA/VB**), qui se réfère au ratio entre le

volume du polyèdre du cation **A (VA)** et celui du cation **B (VB)** qui est précisément de 5 [5]. Ce rapport fournit une mesure précieuse pour déterminer le degré de distorsion présent dans la structure pérovskite. La distorsion de structure augmente à mesure qu'il devient plus petit. Par exemple, prenons le cas du **SrTiO₃** qui présente une structure similaire à celle idéale mentionnée précédemment :

$$a = 3.905 \text{ \AA}, V_A = 49.623* (\text{\AA}^3), V_B = 9.925 (\text{\AA}^3), t = 1.002 \text{ et } V_A/V_B = 4.9998 \text{ [11]}$$

I.3.3. L'ionicté des liaisons anions-cations

On a mentionné précédemment que la structure pérovskite de type **ABX₃** présentait un caractère ionique qui est généré entre deux composés en fonction de la différence d'électronégativité, c'est-à-dire la liaison anion-cation (**Figure I.4**). L'énergie de cohésion entre les atomes **A**, **B** et **X** correspond à la moyenne arithmétique des énergies de liaisons **A-X** et **B-X**, quantifiée par l'échelle de Pauling [12,13] et donnée par :

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

Où χ_{A-X} et χ_{B-X} sont respectivement les différences d'électronégativité entre **A**, **B** et l'anion **X**. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi les pérovskites à base de plomb du type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme **(Ba,Sr)TiO₃**. [14]

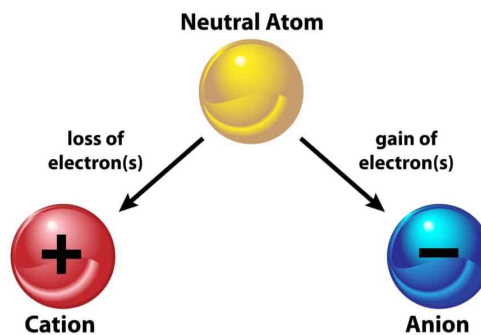


Figure I.4 : Les anions-cations.

I.4. L'effet jahn-Teller

L'effet Jahn-Teller fait référence à la distorsion géométrique des molécules non linéaires dans certains cas, également appelée « Distorsion Jahn-Teller ». **Hermann Arthur Jahn** et **Edward Teller** ont présenté cette idée dans un théorème, qui a vu le jour en **1937**. Cet effet repose sur le fait que pour toute molécule non linéaire, les systèmes électroniques dégénérés deviennent instables et progressent vers des états de symétrie réduite et d'énergie moindre, ce qui provoque une seconde baisse de dégénérescence (**Figure I.5**). Seules certaines configurations électroniques présentent cet effet, en fonction du nombre d'électrons et de leurs conditions de spin. Notamment, dans les complexes octaédriques, cet effet se manifeste principalement lorsque le nombre : impair d'électrons occupe le niveau **deg**, Ceci se traduit par une distorsion des octaèdres **BX₆**, cette dernière est généralement de deux types :

- Le premier type de distorsion est une elongation de l'octaèdre, suite à l'occupation de l'orbitale **dz²**.
- Le deuxième est la compression de l'octaèdre quand l'orbitale **dx²-y²** est occupée.

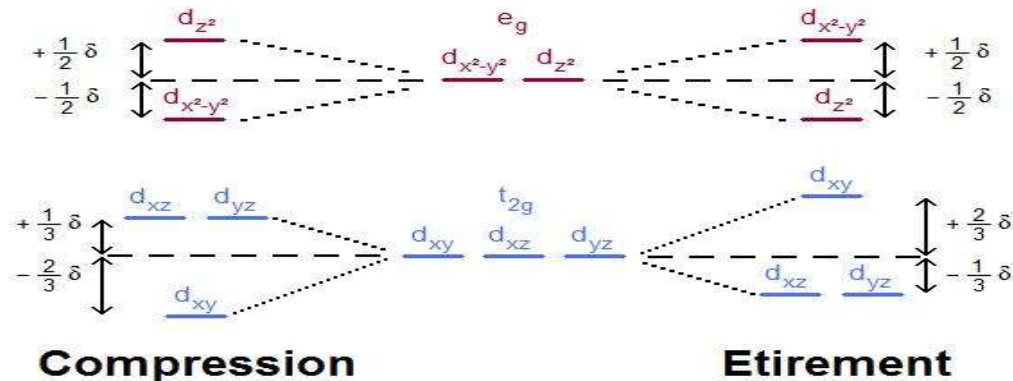


Figure I.5 : L'effet jahn-Teller.

I.5. Types pérovskites et classifications

On peut classer les pérovskites de différentes manières. On peut caractériser le type de cette famille en fonction du type d'atome **A** ou des atomes **B** et **X**, par exemple en fonction de l'anion **X** : [15-16]

1. les pérovskites à base des halogènes (**F, Cl, Br et I**), en peut classifier comme suivant : fluoro-pérovskite, chloride-perovskites, Bromide-perovskites et iodide-perovskites.
2. les pérovskites à base des calchogènes (**O, S, Se et Te**), exemple ; l'oxyde-pérovskite

3. les pérovskites à base des pnictogènes (*N, P, As Sb et Bi*) pour les anti-pérovskites.

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

- Les pérovskites simples

Ce sont les pérovskites pour lesquels le site **A** et le site **B** sont occupés par un seul type d'atome, on peut citer par exemple les composés [8,13] : CaTiO_3 , BaTiO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 ...

- Les pérovskites complexes

Il s'agit de pérovskites où au moins deux cations distincts occupent simultanément les sites **A** et/ou **B** (l'un des sites **A** ou **B** est occupé par deux sortes d'atomes), la répartition des cations pouvant être aléatoire ou structurée en fonction de formules générales. :

- $(\text{A}_x, \text{A}'_{1-x}) \text{B} \text{X}_3$ (avec un ordre éventuel en site A)
- $\text{A} (\text{B}_x, \text{B}'_{1-x}) \text{X}_3$ (avec un ordre éventuel en site B)
- $(\text{A}_x, \text{A}'_{1-x}) (\text{B}_y, \text{B}'_{1-y}) \text{X}_3$ (avec un ordre éventuel sur un des sites ou les deux)

I.6. Les anti-pérovskites

Les anti-pérovskites (**Figure I-6**) sont des matériaux qui présentent une structure cristalline similaire aux pérovskites, mais présentant une composition chimique opposée. Dans la formule ABX_3 des pérovskites, où **A** et **B** sont des cations tandis que **X** est un anion, le rôle inverse se manifeste dans les anti-pérovskites : il y a une substitution entre les anions et les cations.

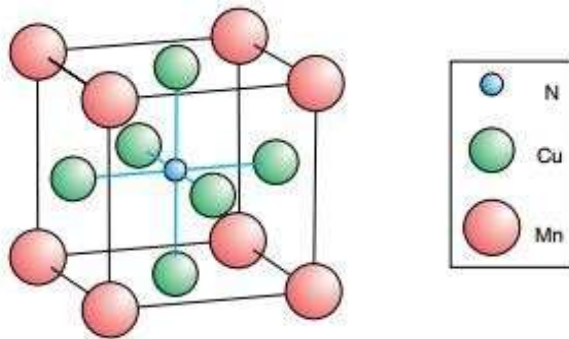


Figure I-6 : Structure cristalline de l'anti-pérovskite CuNMn_3 .

Les matériaux anti-pérovskites sont très importants du point de vue technologique en raison de leur grande stabilité et de leur grande dureté, ce qui les rend utiles dans les milieux à haute température, pour les outils de coupe, et dans les applications de revêtement dur.

I.7. Les Doubles pérovskites

Le doublement de la structure pérovskite est aussi produit par une structure découverte dans certains matériaux et alliages avec des compositions $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$, désignées comme les doubles

pérovskites [15]. Cette structure implique la fusion de deux matériaux présentant des configurations pérovskites ABX_3 et $AB'X_3$. On représente la structure double pérovskite organisée à trouvée la (Figure I.7). Chaque atome **B** et **B'** dans ce type de structure est entouré d'un octaèdre formé par des anions **X**. De plus, chaque atome **B** est voisin de six atomes **B'**, et inversement. Dans la disposition atomique au sein du cube, les cations **A** se trouvent au centre, les cations **B** sont positionnés aux sommets, et les anions **B'** occupent les milieux des arêtes du cube. Les doubles pérovskites se divisent en deux grandes catégories : la première comprend les composés ordonnés sur le site **B**, avec la formule $A_2BB'X_6$. Cette famille est largement connue et fait l'objet de nombreuses recherches, notamment parmi les théoriciens et scientifiques et les expérimentateurs, comme les oxydes double pérovskites : Sr_2LiOsO_6 , Pr_2NiRuO_6 et Ba_2XWO_6 ...etc. [16]

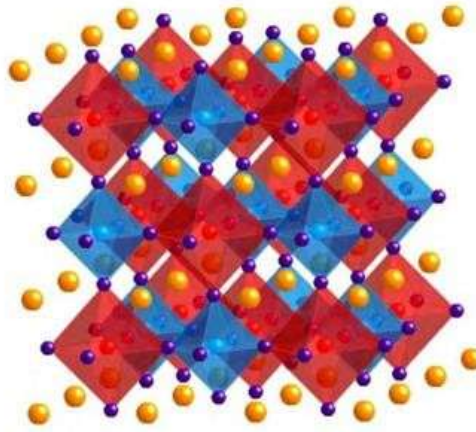


Figure I-7 : Structure cristalline de la double pérovskite ordonnée sur le site **B**, BX_6 (en rouge) et $B'X_6$ (en bleu).

La deuxième avec des composés ordonnés sur le site **A** de formule $AA'B_2X_6$. Des matériaux avec des **A** et des **B** différents peuvent également être combinés pour former une structure de type $AA'BB'X_6$ où les atomes **A** et **A'** s'ordonnent dans une structure cubique ainsi que les atomes **B** et **B'**.

- Par exemple on a : Ba_2XWO_6 ($A_2BB'O_6$) **A** : Ba, **B** : (Zn ou Cd), **B'** : W

I.8. Fabrication des pérovskites

Les pérovskites sont fabriquées par diverses méthodes qui conviennent au champ d'application. Pour les cellules solaires, le spin-coating est la méthode la plus courante qui consiste à déposer une solution contenant des précurseurs sels de **A**, **B** et **X** sur un substrat [17], puis recuire la solution pour former une structure cristalline. D'autres méthodes sont la co-évaporation sous vide qui permet un contrôle précis de la composition et la croissance par solution, qui produisent un monocristal de haute qualité. Les pérovskites inorganiques peuvent être synthétisées par la

méthode hydrothermale et CVD pour le dépôt chimique en phase vapeur pour les films fins de haute performance. Ces méthodes sont utilisées pour diverses applications de pérovskite, notamment dans le PV, les cellules solaires, les LED et la détection de rayonnements [18].

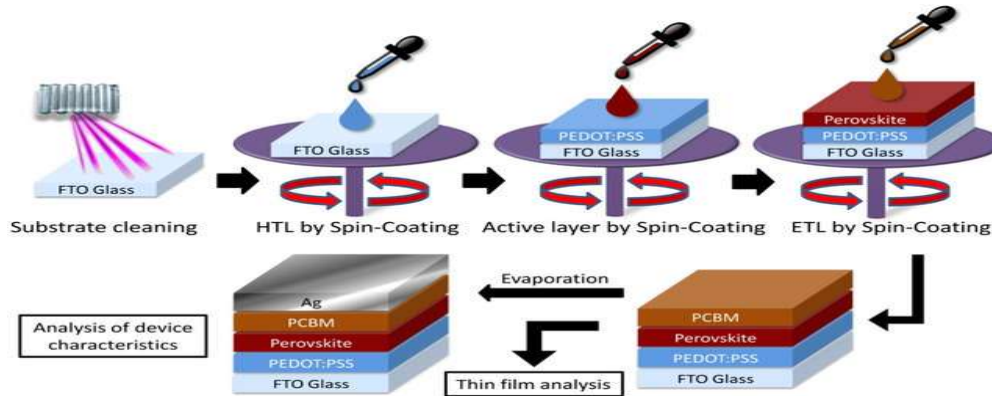


Figure I.8: Le processus de fabrication d'une cellule solaire à pérovskite.

I.9. La structure de Ba_2XWO_6

Le composé Ba_2XWO_6 , où X peut être le zinc (Zn) ou le cadmium (Cd), cristallise généralement dans une structure de type double pérovskite avec une symétrie cubique, appartenant au groupe d'espace **Fm-3m**. Dans cette structure, les ions Ba^{2+} occupent les sites A, tandis que les cations X^{2+} (Zn^{2+} ou Cd^{2+}) et W^{6+} se répartissent de manière ordonnée sur les sites B et B', formant une alternance régulière au sein du réseau cristallin. Chaque cation B ou B' est entouré par un octaèdre formé de six atomes d'oxygène, ce qui génère une structure tridimensionnelle stable constituée d'octaèdres XO_6 et WO_6 connectés par leurs sommets. Cette organisation confère à Ba_2XWO_6 une stabilité structurale remarquable ainsi qu'une grande sensibilité aux propriétés électroniques, optiques et magnétiques, qui peuvent varier selon la nature du cation X. Le remplacement de Zn par Cd, par exemple, peut induire des changements dans les paramètres de maille, l'énergie de bande interdite et le comportement électronique du matériau.

I.10. Application technologique des matériaux pérovskites

Les pérovskites occupent une place significative dans la technologie industrielle. On les retrouve dans le domaine des mémoires, des condensateurs [19], des boîtes à micro-ondes, des manomètres et de l'électronique ultrarapide. Ces substances sont supraconductrices à des températures plutôt hautes [20], convertissent la chaleur ou la pression mécanique en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) [21] et modifient brusquement leur résistance électrique lorsqu'elles se trouvent dans un champ magnétique (magnétorésistance). Les pérovskites, qui sont occupées par les ions de métaux de transition (MT), présentent une

multitude fascinante de caractéristiques électroniques ou magnétiques : Non seulement cette diversité est due à leur souplesse chimique, mais elle est aussi au plus haut degré associée à la complexité des coordinations entre les ions de métaux de transition et l'oxygène ou les halogénures [22]. Alors que le magnétisme et les corrélations électroniques se rapportent généralement aux couches d'électrons **3D** non complétées, des propriétés diélectriques marquées sont associées aux couches d'électrons 3d complétées [23]. Ces matériaux hautement prometteurs sont de plus en plus utilisés dans les domaines des céramiques transparentes, des colorants non polluants, des panneaux solaires et des piles à combustibles. L'utilisation quasi universelle des pérovskites est due à la capacité de modifier leurs caractéristiques dans des limites extrêmement vastes. C'est pourquoi A. Reller et T. Williams les ont appelées les caméléons chimiques « Pérovskites - chemical chameleons »

I.11. Conclusion

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

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

Références

- [1] Kermoun, H., and L. Benziada-Taïbi. "Etude cristalochimique de nouvelles phases oxyfluorées dérivées de SrTiO_3 ." *Journal of fluorine chemistry* 99.2 : 119-122. L, (1999).
- [2] O. Muller, R. Roy, *The major ternary structural families*, Springer, NewYork-Heidelberg-Berlin, (1974).
- [3] M.W. Lufaso, P.M. Woodward, Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SpuDS, *Acta Cryst. B* 57 (6) ,725–738, (2001).
- [4] Cocco, Antonio, and Franco Massazza. "Microscopic study of the system SrO-TiO sub-2." *Annali di Chimica (Rome) (Italy)* 53 (1963).
- [5] Li, C.; Soh, K. C. K.; Wu, P. Formability of ABO_3 perovskites. *J. Alloy Compd*, 372, 40–48, (2004).
- [6] Goldschmidt, Victor Moritz. "Die gesetze der krystallochemie." *Naturwissenschaften* 14.21: 477-485, (1926).
- [7] LANDOLT-BORNSTEIN III, Neue Serie. "4b, Magnetic Oxides and Related Compounds, Part B." (1970).
- [8] Tsur, Yoed, Timothy D. Dunbar, and Clive A. Randall. "Crystal and defect chemistry of rare earth cations in BaTiO_3 ." *Journal of Electroceramics* 7.1 : 25-34, (2001).
- [9] Eitel, Richard E., et al. "New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on $\text{Bi (Me) O}_3\text{--PbTiO}_3$ ceramics." *Japanese Journal of Applied Physics* 40.10R : 5999, (2001).
- [10] Selbach, Sverre M., Mari-Ann Einarsrud, and Tor Grande. "On the thermodynamic stability of BiFeO_3 ." *Chemistry of Materials* 21.1 : 169-173, (2009).
- [11] Ball, C. J., et al. "Structures in the system $\text{CaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$." *Journal of Solid State Chemistry* 139.2 : 238-247, (1998).
- [12] Pauling, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc*, 51, 1010–1026, (1929).
- [13] Viellard, P. "Une nouvelle echelle des rayons ioniques de Pauling." *Acta Crystallographica Section B : Structural Science* 43.6 : 513-517, (1987).
- [14] J. Hutton and R.J. Nelmes, *Acta Cryst. A* 37, 916-920 (1981).

- [15] Zhang, Yun, and Xiaojie Xu. "Machine learning lattice parameters of monoclinic double perovskites." *International Journal of Quantum Chemistry* 121.5 : e26480, (2021).
- [16] Feng, Hai L., et al. "Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of double perovskites SrLaNiOsO_6 and BaLaNiOsO_6 ." *Solid State Communications* 243: 49-54, (2016).
- [17] Doumbia, Y. (2024). Elaboration et caractérisation des couches minces pérovskites hybrides organiques-inorganiques pour les cellules solaires photovoltaïques [Tesis doctoral]. Universitat Politècnica de València. <https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/202699>
- [18] Boulahouache, A., 2023. Préparation, caractérisation des pérovskites. Application dans la production de l'hydrogène (Doctoral dissertation).
- [19] Chun-lian Hu et al. *Solide State Communications*, 149, 334 (2009).
- [20] S. Nirpendra, J. R. Yul, *Journal of the Korean Physical Society*, 53, 806 (2008).
- [21] . J.P. Monthéard et al. *European Polymer Journal*, 12, 1158M, (1988).
- [22] S. Gariglio et J.M. Triscone, *Compte Rendu Physique*, 59, 1 (2011).
- [23] Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, and B. Delmon, *Powder Technology*, 7, 21 (1973).

CHAPITRE II

Cadre Théorique

II.1. Introduction

L'importance accordée à la simulation numérique est considérable dans le domaine des sciences physiques. Un des instruments les plus couramment employés est le calcul ab-initio ou premier principe, notamment la théorie de la densité fonctionnelle (**DFT : Density Functional Theory**). Cette méthode facilite la gestion de la complexité inhérente aux interactions entre les particules dans les systèmes comportant un grand nombre d'atomes en se basant sur une description simplifiée par la densité électronique. Le chapitre suivant se propose de fournir un survol succinct des concepts clés de la **DFT**, de ses applications actuelles, des approximations utilisées, des défis auxquels elle a été confrontée et une vue d'ensemble du fonctionnement des programmes **Wien2K**.

II.2. Equation de Schrödinger

Un cristal est composé d'un nombre considérable de particules **en interaction** : les électrons, qui sont des particules légères, et les noyaux, qui ont une masse beaucoup plus importante. Les positions des électrons sont définies par $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$, etc., tandis que celles des noyaux le sont par $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$, etc [1]. L'enjeu principal consiste à tenter de déterminer toutes les caractéristiques de ces particules (**ions + électrons**) en utilisant les principes de la **mécanique quantique**, grâce à l'**équation de Schrödinger** :

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

Où $\mathbf{H}$ est l'opérateur hamiltonien du cristal, Ψ sa fonction propre et $\mathbf{E}$ l'énergie propre du système. L'hamiltonien H est donné par :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} \quad (\text{II. 2})$$

Tel que :

$\hat{T}_N$: Est énergie cinétique des noyaux.

$$\hat{T}_N = - \sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \quad (\text{II. 3})$$

$\hat{T}_e$: Est énergie cinétique des électrons.

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad (\text{II. 4})$$

$\hat{V}_{e-e}$: Interaction coulombienne (électron-électron).

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II. 5})$$

$\hat{V}_{N-N}$: Interaction coulombienne (noyaux-noyaux).

$$\hat{V}_{N-N} = \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II. 6})$$

$\hat{V}_{e-N}$: Interaction coulombienne électron-Noyau

$$\hat{V}_{e-N} = - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II. 7})$$

Donc :

$$\hat{H} \text{ tot} = - \sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_i}^2 - \sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II. 8})$$

Dans cette formule, Le caractère fermionique ou bosonique des particules n'apparaît pas dans cet opérateur et l'électrodynamique quantique n'est pas incluse et on pose ($8\pi\epsilon_0 = 1$).

II.3. L'approximation de Born- Oppenheimer

Cette approximation permet de découpler les mouvements électroniques (électrons) et ioniques (**noyaux**), où les électrons et les noyaux peuvent être traités comme presque séparés. Puisque le nombre d'électrons et d'ions est très grand, une solution exacte de ce problème de mécanique quantique est presque impossible. **L'approximation de Born-Oppenheimer (1927) [2]** nous aide à trouver une solution approximative de ce problème par le découplage des fonctions d'ondes électroniques et ioniques.

L'idée de base repose sur le rapport des masses électronique et nucléaire (M_n/m_e) qui est de l'ordre **1800**, ainsi que les ions (**noyaux**) se déplacent beaucoup plus lentement par rapport aux électrons. D'autre part, l'échelle de temps du mouvement électronique est beaucoup plus petite que celui du mouvement ionique.

La fonction d'onde totale du système d'après l'approximation de Born-Oppenheimer peut être décrite comme **le produit** de deux fonctions d'ondes **la fonction d'onde des noyaux** et **l'autre qui décrit les électrons**.

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \phi(\vec{R})\varphi(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Le traitement adiabatique des mouvements électroniques consiste à négliger les termes couplés qui résultent de l'opérateur cinétique des ions agissant sur la fonction d'onde électronique $\varphi(\vec{r})$, et de supposer que l'énergie potentielle d'interactions coulombienne noyaux-noyaux est constante et peut être choisie comme référence des énergies potentielles. Par conséquent, le nouvel Hamiltonien d'après Born-Oppenheimer s'écrit :

$$\hat{H}_{BO} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N}$$

Donc :

$$\hat{H}_{BO} = - \sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II. 10})$$

- D'après Born-Oppenheimer les mouvements des noyaux sont **négligés par rapport aux électrons** c'est-à-dire l'énergie cinétique des noyaux est négligée car elles sont supposées comme fixes, donc les vibration (phonons) des noyaux sont négligées.
- On peut supposer que les électrons forment un système **isolé (adiabatique)** par rapport aux noyaux.

II.4. Le principe variationnel

Considérons un système physique où Φ_0 représente la fonction d'onde de l'état fondamental et E_0 correspond à l'énergie liée. Le principe variationnel indique que pour toute fonction d'onde Φ qui diffère de celle de l'état fondamental tout en respectant la condition d'orthonormalité $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$

$$\text{On a : } \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E \geq E_0 \quad (\text{II.11})$$

On cherche donc la fonction d'onde donnant **le minimum d'énergie**.

II.5. Méthodes ab-initio

Dans ce qui suit, nous allons rappeler les principales approximations fondamentales qui sous-tendent la plupart des **méthodes ab initio** pour résoudre les problèmes dits à N corps.

II.5.1. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

Le traitement juste de l'interaction **électron-électron** dans la théorie de la structure électronique a été introduit par Hartree qui a supposé l'idée des **électrons indépendants** pour

résoudre le problème de trois corps pour les atomes contenant plusieurs électrons et inclus seulement **l'interaction moyenne électrons-électrons** dans son modèle.

Cette approximation a été développée en **1928** par Douglas Hartree [3], connue par l'approximation **à un seul électron** utilisée dans les systèmes multiélectroniques. Dans cette approximation, chaque électron du système multiélectronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Considérons un système multiélectronique de N **électrons**, la position de chaque électron est référencée par le degré de liberté ($\vec{r}_i$).

La fonction d'onde fonction totale de Hartree $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ décomposée en un produit de fonctions d'onde particulières décrivant l'état d'un seul électron comme suit :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \dots \psi(\vec{r}_N) \quad (\text{II.12})$$

Hartree a supposé que chaque électron se déplace indépendamment [3] dans le champ électrostatique moyen crée par les autres électrons et les potentiels électrostatiques nucléaires. Alors L'Hamiltonien du système multiélectronique est divisé en Hamiltoniens individuels à un électron. Donc l'équation de Schrödinger correspondante à un électron de masse, nommée équation de Hartree, s'écrit :

$$H_i \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.13})$$

Où H_i est l'Hamiltonien d'un seul électron, qui **s'écrit** :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

- ❖ $V_{ext}(\vec{r})$: est le potentiel résultant à la fois des interactions noyaux-noyaux d'une part et de interactions électrons-noyaux d'autre part.
- ❖ $V_i(\vec{r})$: représente le potentiel de Hartree pour le $i^{\text{ème}}$ électron qui remplace le potentiel d'interaction électrostatique électrons-électrons avec les autres électrons.

Considérons que chaque électron est associé à une densité électronique ($\tilde{\rho}_j$), qui corresponde à sa probabilité de présence. Alors, le potentiel électrostatique de Hartree dû à cette densité électronique est donné par :

$$V_i(\vec{r}) = \int \frac{\tilde{\rho}_j(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3(\vec{r}') \quad \text{et} \quad \tilde{\rho}_j(\vec{r}') = \sum_{j=1}^{Ne} |\psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (\text{II.15})$$

Donc :

$$H_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} \int \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d^3(\vec{r}') \quad (\text{II.16})$$

Les fonctions d'onde monoélectroniques $\psi_i(\vec{r})$ sont déterminées par le potentiel de Hartree, où ce dernier est exprimé par ces mêmes fonctions d'onde d'après l'expression (II.15). Par conséquent, l'approximation de Hartree est appelée approximation du champ auto-cohérent.

L'approximation de Hartree est utilisée pour trouver une solution **auto-cohérente** au problème de l'équation de Schrödinger. Si le nombre d'états occupés N_e est très grand, on peut considérer que la densité $\tilde{\rho}_j(\vec{r})$ égale à la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ du système étudié, donc on a :

$$\tilde{\rho}_j(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.17})$$

L'interaction électron-électron dans les matériaux a été traitée par Hartree qui a supposé que les électrons sont indépendants, où l'interaction électronique électrons-électrons a été remplacée par le potentiel moyen. L'inconvénient de la méthode de Hartree est que la fonction d'onde totale multiélectronique est symétrique sous l'échange de deux électrons bien qu'elle doit être évidemment **antisymétrique** puisque les électrons sont des fermions. Soit la fonction d'onde d'un système multiélectronique de l'équation (II.12) :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \dots \psi(\vec{r}_i) \dots \psi(\vec{r}_j) \dots \psi(\vec{r}_N) \quad (\text{II.18})$$

Si on fait la permutation (échange de position) entre les deux électrons i et j , on obtient :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \dots \psi(\vec{r}_j) \dots \psi(\vec{r}_i) \dots \psi(\vec{r}_N) \quad (\text{II.19})$$

D'où :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = + \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{II.20})$$

- Donc, d'après cette dernière expression, la fonction d'onde de Hartree est **symétrique**.

La description de Hartree est contradictoire avec le principe d'exclusion de Pauli qui exige pour deux électrons qui ont les mêmes nombres quantiques, qu'ils ne peuvent pas occuper

simultanément le même état quantique. Cet inconvénient a été résolu en **1930** par **Fock** dans **l'approximation de Hartree–Fock [4]**.

Dans cette méthode, la fonction d'onde totale multiélectronique a été décrite par un déterminant de Slater en tant que produit antisymétrique des fonctions d'ondes élémentaires, où l'interaction d'échange a été associée à la méthode Hartree-Fock [5]. Dans ce déterminant, la fonction d'onde de N électrons est formée en combinant les fonctions d'ondes à un électron d'une manière qui satisfait au principe d'antisymétrie afin de respecter le principe d'exclusion de Pauli.

Considérons deux électrons notés **1** et **2**, situés en $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ respectivement, qui sont représentés par la fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

1- Soit l'opérateur de permutation $\hat{p}_{12}$ des positions de ces deux électrons et si la valeur propre de l'opérateur de permutation est (**a**), on obtient :

$$\hat{p}_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad , \quad \hat{p}_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = a \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II.21})$$

2- Appliquant l'opérateur de permutation deux fois sur la fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

D'après l'expression (II.21), on a :

$$\hat{p}_{12}(\hat{p}_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)) = \hat{p}_{12}(\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)) = \hat{p}_{12}\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$\hat{p}_{12}^2 \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II.22})$$

3- Et d'après l'expression (II.21), on a :

$$\hat{p}_{12}(\hat{p}_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)) = \hat{p}_{12}(a \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)) = a(\hat{p}_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)) = a^2 \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$\hat{p}_{12}^2 \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = a^2 \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II.23})$$

4- La comparaison des deux relations (II.22) et (II.23) donne :

$a^2 = 1$ Pour les Bosons (+1) $a = \pm 1$ Pour les Fermions (-1)
--

5-La

fonction

d'onde

symétrique (S) correspondante à la valeur $a=+1$:

$$\psi^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)) \quad (\text{II. 24})$$

La fonction d'onde antisymétrique (A) correspondante à la valeur $a=-1$:

$$\psi^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)) \quad (\text{II. 25})$$

* Où $1/\sqrt{2}$ est la constante de normalisation.

Donc les deux fonctions d'ondes symétrique et antisymétrique deviennent :

$$\psi^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) + \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)) \quad (\text{II. 26})$$

$$\psi^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)) \quad (\text{II. 27})$$

Nous considérons seulement la fonction d'onde antisymétrique (**relation II.27**) des électrons qui satisfait au principe d'exclusion de Pauli. C'est parce que cette fonction doit être égale à zéro pour le cas dans le quel le même électron occupe le même état quantique.

Donc, les mouvements électroniques ont toujours des fonctions d'ondes antisymétriques.

La fonction d'onde antisymétrique de deux électrons de l'expression (**II.27**) peut être écrite comme un déterminant :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \quad (\text{II.28})$$

5-Pour le cas de trois électrons ou plus, la fonction d'onde antisymétrique peut être écrite sous la forme de déterminant :

*C'est le déterminant de la fonction d'onde antisymétrique appelé **déterminant de Slater**.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 29})$$

II.5.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La méthode Hartree-Fock décrit de façon exacte de l'échange d'électrons. Si les calculs HF étaient possible en utilisant un ensemble de base infiniment grand, l'énergie de N électrons serait calculée est connue sous le nom de la limite Hartree-Fock. Cette énergie n'est pas la même valeur que l'énergie pour la véritable fonction d'onde électronique parce que la méthode **HF** ne décrit pas correctement comment les électrons influencent sur les autres.

L'approximation de **HF** ne traite pas les corrélations des électrons. Le problème de corrélation électronique a été résolu par la théorie de la fonctionnelle de la densité (**Density Functional Theory**) en 1964 de **Hohenberg** et **Kohn** [6-7], qui ont introduit le concept de l'énergie d'échange et corrélation. La **DFT** a représentée l'énergie exacte d'un système multiélectronique en interaction comme une fonctionnelle de la densité électronique.

Une autre méthode ab initio est la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**), dans laquelle l'énergie totale est exprimée en termes de densité électronique totale, plutôt qu'en fonction de la fonction d'onde. La **DFT** nous permet de calculer toutes les propriétés du système à l'aide de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ qui est fonction de trois variables $\rho(\mathbf{r}) = f(x, y, z)$.

La théorie de fonctionnelle de la densité a été reformulée par Hohenberg et Kohn en 1964, son concept est de déterminer l'énergie totale de l'état fondamental d'un système multiélectronique en interactions comme une fonctionnelle de la densité électronique. Décrire ce système en mécanique quantique revient à déterminer ses énergies propres et ses fonctions d'onde par la résolution du problème de l'équation de Schrödinger donnée par :

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

Où $\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien du système considéré, Ψ et E sont la fonction d'onde propre et valeur propre, respectivement. Considérons maintenant l'approximation de Born-Oppenheimer dont le système est composé de M noyaux et de N électrons de masse (m) et charge (e) en interactions dans le potentiel externe $\hat{V}_{ext}$ qui représente le potentiel coulombien attractive électrons-noyaux $\hat{V}_{en}$.

Donc l'Hamiltonien non relativiste indépendant du temps de ce système s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} \\ \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \\ \hat{H} &= - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II. 30}) \end{aligned}$$

Posons :

$$\hat{V}(\vec{r}_i) = \sum_{\alpha}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} = \sum_{i \neq j}^M \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$$

Alors l'expression (II.30) de l'Hamiltonien devient :

$$\hat{H} = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_i^N \hat{V}(\vec{r}_i) + \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.31})$$

Où :

- $\hat{T}_e$: est l'énergie cinétique de N électrons.
- $\hat{V}_{ext}$: Le potentiel externe qui correspond à l'interaction coulombienne électrons-noyaux.
- $\hat{V}_{e-e}$: Le potentiel d'interaction coulombienne électrons- électrons.

La résolution de l'équation Schrödinger avec l'Hamiltonien de l'expression (II.31) est très difficile à cause du terme d'interaction coulombienne électrons-électrons, qui est très complexe. Ce problème a été traité par la DFT par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

II.5.2.1. Une fonctionnelle et son développement en série de Taylor

Une fonctionnelle est une fonction **f** qui est tributaire de toutes les valeurs d'une autre fonction **g**. Une fonctionnelle est donc une fonction qui dépend d'une infinité de variables, assignant à chaque point **Pi** dans un intervalle déterminé une valeur **g** correspondante.

$$f[g] = f(g(P1), g(P2), \dots) = f(g_{P_1}, g_{P_2}, \dots) \quad (\text{II.32})$$

Nous pouvons faire un développement en série :

$$f[g_{P_1}, g_{P_2}, \dots] = f \left[\overset{0}{\tilde{g}}_{P_1}, \overset{0}{\tilde{g}}_{P_2} \right] + \sum_i \frac{\partial f}{\partial g_{P_i}} \delta g_{P_i} + \dots \quad (\text{II.33})$$

Si l'indice de sommation devient continu, alors nous pouvons écrire :

$$f[g] = f[g^0] + \int dP_i \frac{\delta f}{\delta g(P_i)} \delta g(P_i) + \frac{1}{2} \int dP_i dP_j \frac{\delta^2 f}{\delta g(P_i) \delta g(P_j)} \delta g(P_i) \delta g(P_j) \quad (\text{II.34})$$

II.5.2.2. L'approximation de Tomas-Fermi

L'approche globale de cette approximation semi-classique consiste à essayer de décrire l'énergie totale d'un gaz d'électrons inhomogène dans son état fondamental comme une fonction qui dépend de la densité électronique, soit $E_0 \equiv E_0[\rho]$. Si l'on dispose de la densité électronique d'un système donné, cette fonctionnelle offre la possibilité de déterminer explicitement l'énergie totale. Celle-ci est obtenue en minimisant la fonctionnelle sur toutes les densités envisageables. La force d'interaction d'une densité de charge $\rho(\vec{r})$ avec un potentiel externe $V(\vec{r})$, s'exprime par :

$$\int d\vec{r} V(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (\text{II. 35})$$

Cette expression fournit une contribution initiale à l'énergie totale. Pour prendre en compte de manière approximative l'interaction coulombienne entre les électrons, on introduit le terme classique du potentiel de Coulomb. Ainsi, la deuxième contribution est exprimée comme suit :

$$\frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r})\rho'(\vec{r}')$$

Il est évident que ces deux premiers éléments sont de fait des fonctionnelles de la densité $\rho(\vec{r})$. Il reste encore à déterminer l'énergie cinétique des électrons et la différence entre l'énergie coulombienne précise et le terme coulombien classique. Dans l'approximation de Thomas-Fermi, cette contribution finale qui inclut notamment l'énergie d'échange est omise. En ce qui concerne l'énergie cinétique, nous faisons appel à une analogie avec le gaz d'électrons homogène.

* Dans cette situation, la densité d'énergie cinétique est proportionnelle à $\rho^{5/3}(\vec{r})$ [7]. En consolidant les trois éléments mentionnés précédemment, nous aboutissons à la fonctionnelle suivante :

$$E_{TF}[\rho] = \left(\frac{5}{3} \frac{\pi^2 \hbar^2}{10 m_e} \right) \int d\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}) + \int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r})\rho'(\vec{r}') \quad (\text{II. 36})$$

La théorie de Hohenberg, Kohn et Sham [9-10] a supplanté la méthode de Fermi. Le modèle de Thomas-Fermi est fascinant dans la mesure où il constitue une avancée vers une théorie où le calcul de la fonction d'onde dépendante des $3N$ dimensions spatiales est substitué par celui d'une fonction simplifiée, à savoir la densité électronique qui ne dépend que de trois coordonnées.

II.5.2.3. Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham

➤ Théorèmes fondamentaux

La **DFT** formulé en **1964**, se base sur le double théorème de Hohenberg et Kohn [9]. Ces deux théorèmes traitent tout système dans son état fondamental (ground-state-**GS**-) non dégénéré, composé de N électrons en interactions dans un potentiel externe ($\vec{V}_{ext}$).

- **Théorème 1** - L'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(\vec{r})$ peut-être écrite sous la forme :

$$E_V[\rho_0] = F[\rho_0] + \int d\vec{r} V(\vec{r})\rho_0(\vec{r}) \quad (\text{II. 37})$$

* ρ_0 : est la densité dans l'état fondamental, $F[\rho_0]$: est une fonctionnelle universelle de ρ_0

Peut écrire $F[\rho_0]$ sous forme d'une addition de la fonctionnelle de l'énergie cinétique et celle l'interaction coulombien répulsif électron-électron :

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (\text{II. 38})$$

- **Théorème 2** - En considérant la densité $\rho(\vec{r})$ comme une variable dans $E_V[\rho]$, nous pouvons Obtenir $E_V[\rho_0]$ en minimisant $E_V[\rho]$ à travers toutes les densités. C'est donc la caractéristique variationnelle de la fonctionnelle d'énergie :

$$E_V[\rho_0] = \min E_V[\rho] \quad (\text{II. 39})$$

➤ Equation de Kohn et Sham

Le concept fondamental de Kohn et Sham [10] consiste à modéliser un système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V(\vec{r})$ par un système de N électrons non-interactifs évoluant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$

1. A cause de l'Indépendance des électrons, nous pouvons simplement résoudre l'équation de Schrödinger à une particule :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 40})$$

2. Et on calcule la densité qui est normalisée à N :

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.41})$$

3. L'application du principe variationnel :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H[\rho](\vec{r}) + V_{XC}[\rho](\vec{r}) \quad (\text{II.42})$$

4. $V_{XC}[\rho](\vec{r})$ Est le potentiel d'échange-corrélation, définit par :

$$V_{XC}[\rho](\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{II.43})$$

Les équations (II.40), (II.41), (II.42) et (II.43) sont les équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente car le potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ qui permet de calculer la densité dépend lui-même de la densité.

II.5.2.4. Traitement de la fonctionnelle échange-corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitélaire de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $E_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations.

II.5.2.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de **LDA**) permet de transformer la **DFT**, théorie à **N** corps exacte et inutile, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation, l'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.44})$$

$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ Il s'agit de la densité d'énergie par particule d'échange-corrélation d'un gaz uniforme d'électrons à densité $\rho(\vec{r})$ et La participation de l'échange électronique dans l'estimation de la densité locale est établie et découle de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par

Dirac [11] :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.45})$$

Jusqu'à maintenant, nous avons été limités à un hamiltonien qui ne dépend pas du spin, et donc nous n'avons pas pris en compte la possibilité que $\mathbf{P}_\uparrow(\vec{r}) \neq \mathbf{P}_\downarrow(\vec{r})$, ce qui devient évident en présence d'un champ magnétique $\vec{H}$. L'adaptation de la LDA aux systèmes à spin polarisé se traduit par l'Approximation de Densité de Spin Locale (**LSDA**), qui, en substance, remplace la densité d'énergie d'échange-corrélation par une formule adaptée au spin polarisé.

En ce qui concerne la corrélation, plusieurs paramétrisations ont été suggérées, notamment : celle de von-Barth et Hedin (1972) [12], Vosko et al. (1980) [13], et Perdew et Zunger (1981) [14].

En effet, les fonctionnelles **LDA** tendent à sous-estimer l'énergie de transfert des atomes et molécules, car elles reposent sur une hypothèse d'électrons homogènes dans le gaz. Des rectifications soulignant l'hétérogénéité de ρ ont été mises au point, par exemple en présumant que E_{XC} est également tributaire du gradient de la densité électronique (Approximation du Gradient Généralisé (**GGA**)).

II.5.2.4.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'erreur la plus significative de la **LDA** provient de l'énergie d'échange qui est fréquemment sous-évaluée, alors que l'énergie de corrélation a tendance à être surestimée bien que, en termes absolus, sa contribution à l'énergie globale soit moindre. Ces deux erreurs ont une propension à se neutraliser. Afin d'améliorer la précision des calculs **DFT**, il nous faut de meilleures estimations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Quelques auteurs ont envisagé de formuler une fonctionnelle de la densité qu'ils ont liée à ses propres dérivées pour intégrer l'inhomogénéité du système. La fonction mentionnée précédemment a été ajustée afin de lui faire respecter les conditions limites primordiales. On obtient donc l'approximation du gradient général (GGA ou **Generalized Gradient Approximation** en anglais) à partir de l'origine du succès de la DFT

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}(r, \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II.46})$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [15, 16]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [17].

II.5.2.4.3. Formalisme de la méthode DFT+U (L(S)DA+U et GGA+U)

Le principe fondamental de la **DFT+U** est de caractériser les états électroniques fortement corrélés d'un système (habituellement les orbitales localisées **d** ou **f**) par l'ajout d'un terme supplémentaire basé sur le modèle de Hubbard, servant comme une correction. Dans le cadre de la **DFT+U**, l'énergie d'un système peut être exprimée de la manière suivante :

$$E_{DFT+} = E_{DFT} - E_{dc} + E_{Hub} = E_{DFT} - \frac{U}{2} N_d(N_d - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{II. 47})$$

Le second terme se nomme le terme de double comptage. Étant donné que nous ajoutons explicitement le troisième terme (terme de Hubbard dans la théorie du champ moyen), il faut retirer la contribution de ces orbitales prises en compte dans la fonctionnelle E_{DFT} , pour éviter de les compter deux fois. $N_d = \sum_i n_i$, où n_i représente l'ensemble des occupations des orbitales localisées. Il existe deux manières d'énoncer le terme double comptage : La première est l'approximation de la limite complètement localisée (**Fully Localized Limit (FLL)**), également appelée limite atomique, E_{dc}^{FLL} s'exprime comme suit [18] :

$$E_{dc}^{FLL} = \frac{1}{2} U_n(n - 1) - \frac{1}{2} J \sum_{\sigma} n^{\sigma} (n^{\sigma} - 1) \quad (\text{II. 48})$$

* U Représente l'énergie fournie pour déplacer un électron d'un atome à l'autre.

II.5.2.4.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Une version révisée du potentiel d'échange initialement suggérée par Becke et Johnson [19] a récemment été mise à jour par **Tran** et **Blaha**. C'est le potentiel Becke et Johnson modifié [20] qui a été intégré au code **Wien2k**. Les potentiels **LDA** et **GGA** réussissent généralement à reproduire la structure de bande des systèmes métalliques, cependant, ils échouent à reproduire l'énergie du gap dans les semi-conducteurs. Pour améliorer les résultats, Tran et Blaha ont proposé une simple modification du potentiel Becke et Johnson, ce qui a conduit à un bon accord avec d'autres méthodes plus onéreuses. La forme du potentiel **mBJ** proposé par Tran et Blaha est la suivante [21] :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II. 49})$$

* $V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$ est le potentiel semi-local de Becke – Roussel (BR) [22]

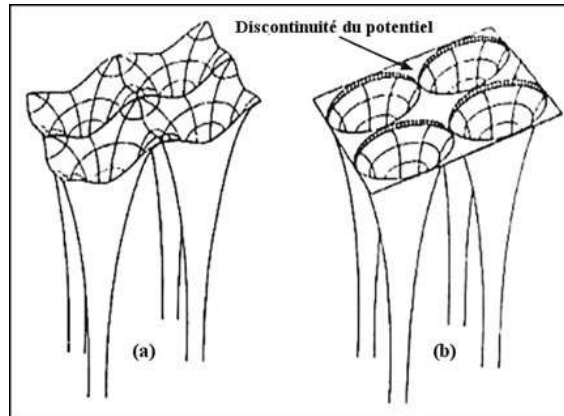
Le potentiel semi-local de Becke-Roussel (BR) a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par les trous d'échange, il est défini comme suite :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} \right) \quad (\text{II. 50})$$

II.5.2.5. Choix de potentiel et des bases

Il existe diverses approches pour calculer la structure électronique. Ils partagent tous la même approche de résolution des équations de Kohn et Sham d'une manière auto-cohérente. Leurs particularités distinctives se trouvent dans la représentation du potentiel, de la densité électronique et surtout des orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. Ainsi, on peut distinguer deux types de potentiels : les potentiels à tous les électrons et les pseudo-potentiels. Un potentiel tout électron peut être complet (FP), c'est-à-dire qu'il englobe tous les électrons du système sans aucune approximation, ou de type Muffin-Tin (MF), lorsque l'on postule que le potentiel est sphérique autour de chaque noyau atomique du cristal et constant dans la zone entre ces sphères (**figure II.1**). Dans le cadre d'un pseudo-potentiel, les électrons de valence seront uniquement explicitement considérés lors du calcul, tandis que les autres états de cœur resteront fixes à l'intérieur d'un potentiel stable. La précision du résultat dépend du choix d'un potentiel approprié au type de calcul prévu.

Figure II.1 : *Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total, (b) potentiel Muffin-Tin*



Tout comme la sélection du potentiel, la détermination de la base des fonctions d'onde à calculer est cruciale, car elle conditionne l'efficacité du calcul en rapport avec les caractéristiques que l'on désire examiner. Selon le formalisme de la **DFT**, diverses méthodes utilisant différents types de bases ont été mises en place. Peu importe la technique employée, leur caractéristique commune est la résolution cohérente des équations de Kohn et Sham. Comme pour les potentiels, la DFT se divise en deux catégories majeures de techniques : les méthodes entièrement basées sur les électrons et celles utilisant des pseudo-potentiels. Dans le cadre des techniques tout électron, nous introduirons la méthode des ondes planes (**PW**) et des ondes planes augmentées (**APW**), avant de détailler la technique de l'onde plane linéarisée augmentées (**LAPW**).

II.5.2.5.1. La méthode du pseudopotentiel

La méthode des pseudopotentiels a été développée en **1934** par **Fermi** afin d'étudier les atomes des couches minces. Le concept de base de cette méthode est de supposer les électrons comme presque libres et leurs fonctions d'onde sont considérées comme des ondes planes. Le théorème d'annulation de J. C. Phillips Kleinman décrivant la méthode **OPW**, suppose que la fonction d'onde est orthogonale aux états de cœur qui peuvent être groupés pour former un potentiel orthogonal. Ce potentiel est répulsif puisque les électrons de valence restent en dehors du cœur, qui est l'objectif de l'orthogonalisation. Le potentiel répulsif additionné au potentiel attractif du cœur, produisent un potentiel assez faible. Ce potentiel est appelé pseudopotentiel.

L'idée de La méthode du pseudopotentiel est le développement de **OPW** des fonctions propres généralisées du cristal $|\Psi_{\vec{K}}(\vec{r})\rangle$.

$$(\hat{T} + \hat{W})|\phi_{\vec{K}}\rangle = E(\vec{K})|\phi_{\vec{K}}\rangle \quad (\text{II.51})$$

Cette dernière expression **(II.51)** est identique à l'équation aux valeurs propres de l'électron presque libre. Alors, ce pseudopotentiel peut être traité en utilisant la méthode des électrons presque libres.

- Si on néglige l'effet du cœur, la méthode est celle du pseudopotentiel local.
- Si on tient compte de l'effet de cœur, la méthode est appelée méthode du pseudopotentiel non-local.
- L'avantage de cette méthode est qu'elle ne prend en considération que les électrons de valence.

II.5.2.5.2. Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW)

Une onde plane est une onde périodique qui appartient à l'espace réel, sa périodicité étant déterminée par tout vecteur d'onde $\vec{k}$ dans l'espace réciproque. L'expression mathématique d'une onde plane est définie par :

$$f_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II. 52})$$

L'option d'une base d'ondes planes peut se révéler sage, principalement en raison de la simplicité de ces fonctions qui ne nécessitent aucune hypothèse concernant la forme de la fonction d'onde finale. Effectivement, selon le théorème de Bloch, toute fonction propre peut être formulée comme le résultat d'une fonction $U_{\vec{g}}(\vec{r})$, définissant la périodicité du réseau (c'est-à-dire la périodicité du potentiel), et d'une onde plane, on a :

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II. 53})$$

L'approximation Muffin-Tin, suggérée par Slater [23], vise à perfectionner le modèle précédent en divisant l'espace en deux zones distinctes : des sphères de rayon R_{α} autour des atomes et une zone interstitielle située entre ces derniers, et en abordant séparément ces deux régions (**Figure II.2**)

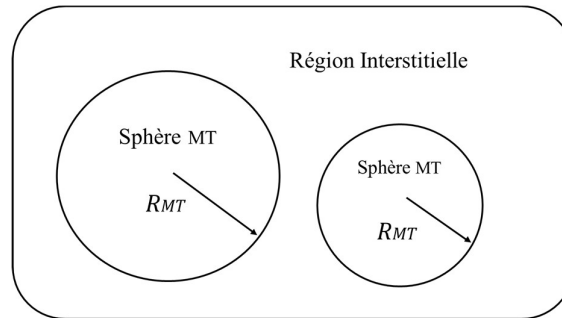


Figure II.2 : Répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Selon ce modèle, la solution de l'équation de Schrödinger, dans les zones avoisinant le noyau $r < R_{\alpha}$ Où le potentiel présente une symétrie sphérique, se compose d'une combinaison d'une fonction radiale et de fonctions atomiques semblables à des harmoniques sphériques. Dans les régions où $r > R_{\alpha}$, le potentiel est jugé constant et les fonctions d'onde employées sont des ondes planes.

On appelle ondes planes augmentées (**APW**) les fonctions d'onde qui présentent à la fois une structure d'onde plane dans la zone interstitielle et une forme résultant de la combinaison de fonctions radiales et harmoniques sphériques dans la région du cœur. Les deux zones sont caractérisées par les fonctions d'onde ci-après :

$$\begin{aligned}\Psi_s(\vec{r}) &= \sum_{l,m} A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) Y_l^m(\vec{r}) \quad \text{si } r < R_\alpha \\ \Psi_i(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad \text{si } r > R_\alpha \quad (\text{II. 54})\end{aligned}$$

II.5.2.5.3. Les méthodes tout électron (FP-LAPW)

En 1975, Anderson [24] a apporté une solution aux problèmes inhérents à la méthode **APW** en introduisant une technique de structuration des bandes précise qui repose sur l'égalisation d'énergie fixe et continue pour les fonctions de base et leurs dérivées. Cette technique est connue sous le nom de méthode **LAPW** (onde plane augmentée). La fonction fondamentale de la méthode **FP-LAPW** comprend des ondes planes dans la zone interstitielle, tout comme dans la méthode **APW**, et des harmoniques sphériques au niveau des sphères

Aucune approximation n'est effectuée concernant la forme du potentiel ou de la densité de charge dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (**FP-LAPW**) [25]. Ils sont plutôt élaborés en harmoniques du réseau. Au sein de chaque sphère atomique, et dans les zones interstitielles, en séries de Fourier. C'est ce qui a donné naissance au nom Full-Potential. Ainsi, cette technique garantit la persistance du potentiel à la surface de la sphère MT et le déploie de la manière suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{Lm} Y_{Lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 55})$$

II.6. Paramètres de calcul

II.6.1. Echantillonnage de la zone de Brillouin et points k

Le théorème de Bloch a permis d'alléger un ensemble infini d'équations en une série finie, bien que pour une multitude infinie de points k. L'énergie du système est déterminée par

l'intégration de **la zone de Brillouin (ZB)**, effectuée avec le plus grand degré de finesse possible. Cela implique l'usage d'un maillage extrêmement dense, ce qui entraîne une consommation importante de temps calculatoire. Ainsi, pour réduire le nombre de points d'intégration, on pourrait faire appel aux symétries du système. Monkhorst et Pack [26] ont proposé une technique d'échantillonnage plus courante qui permet d'obtenir un réseau uniforme de points **k** à la dimension souhaitée.

En substance, les points **k** se rattachent au réseau réciproque qui a une relation de taille inversée avec le réseau direct. Par conséquent, si le réseau direct est de grande taille, le réseau réciproque sera plus petit et il nécessitera donc un nombre moins élevé de points **k** pour un échantillonnage de qualité. En revanche, si le réseau direct est de petite taille, le réseau réciproque sera plus vaste et le nombre de points **k** augmentera plus important pour intégrer la **ZB** correctement. De plus, le nombre de points **k** dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions.

II.6.2. L'énergie de coupure ECUT

C'est une restriction imposée à la base sphérique d'ondes planes [27] que nous employons pour élaborer les fonctions d'ondes de Bloch (la périodicité des fonctions d'ondes du système est définie par celle du réseau cristallin). Les fonctions d'onde de Bloch se présentent naturellement sous la forme d'une combinaison de ondes planes :

$$\Psi_{nk} = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{nk}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{II. 56})$$

II.7. Le code de calcul WIEN2k

Tous les calculs présentés dans cette étude ont été effectués grâce au code de simulation numérique **WIEN2K**, conçu à l'origine en 1990 par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [28-29]. C'est un code de calcul ab initio qui s'intègre à une suite de programmes de simulation numérique nous avons employé la version Wien2k (édition 18.2) qui a reçu une mise à jour significative. Le package Wien2k, qui est programmé en **FORTRAN90** [30-31], opère sous un système d'exploitation **UNIX** (dans notre situation, c'est **LINUX**). Il comprend plusieurs logiciels autonomes qui réalisent des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**). Ce code est organisé en plusieurs sous-programmes autonomes, connectés par un script de style C-Shell qui permet la réalisation de calculs auto-cohérents. Avant de débiter chaque calcul, il est nécessaire de créer certains fichiers d'entrée. Le « **case.struct** » Est l'un d'entre eux Le fichier

principal d'entrée renferme tous les détails de la structure, y compris les paramètres de maillage, les emplacements des atomes, le numéro atomique de chaque atome ainsi que le groupe spatial.

II.7.1. L'initialisation du code

Suite à la création du fichier « **case.struct** » lors de l'étape intitulée « **StructGen** », diverses instructions doivent être exécutées pour produire d'autres fichiers d'entrée indispensables à la mise en œuvre d'un calcul auto-cohérent (**SCF** - **Self Consistent Filed**). Et une initialisation est nécessaire pour faire fonctionner certains programmes auxiliaires :

- **NN** : Il s'agit d'un logiciel qui évalue les distances entre les voisins les plus proches jusqu'à une limite définie et contribue à la détermination du rayon atomique, tout en vérifiant l'intersection des sphères Muffin-Tin.
- **SGROUP** : Ce logiciel nous permet d'identifier le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites qui ne sont pas équivalents, et génère un nouveau fichier structurel « *case.struct-sgroup* » avec le type de réseau approprié.
- **SYMMETRY** : Ce programme produit les opérations de symétrie du groupe d'espace et les consigne dans le fichier « *case.struct_st* ». De plus, il identifie le groupe ponctuel des sites atomiques individuels et génère l'expansion LM pour les harmoniques sphériques dans le fichier « *case.in2_st* ».
- **LSTART** : C'est un programme qui calcule les densités atomiques destinées à être utilisées par « *dstart* » et détermine la manière dont les différentes orbitales seront gérées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire, la sélection du potentiel d'échange-corrélation, tel que LSDA ou GGA). En outre, ce programme nécessite l'énergie de coupure (cut-off) qui distingue les états du cœur de ceux de valence.
- **KGEN** : Il génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). Ce nombre de points K est écrit dans le fichier « *case.klist* ».
- **DSTART** : Ce programme génère la densité électronique initiale en superposant les densités atomiques produites dans LSTART.

II.7.2. Calcul auto-cohérent

Ensuite, dans un processus de calcul auto-cohérent (aussi connu sous le nom de **SCF**), les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont déterminées (**voir figure II.3**). Ce cycle est mis en marche et répété jusqu'à atteindre le critère de convergence basé sur l'énergie, la que la densité de charge, les forces, et cetera, soit réalisée. On utilise alors un autre groupe de sous-programmes :

- **LAPW0** : Calculer le potentiel comme étant la somme du potentiel de Coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation V_{XC} à partir de la densité.
- **LAPW1** : Trouver les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres ainsi que l'énergie de Fermi.
- **LCORE** : Calcule les états et les densités de cœur.
- **MIXER** : Effectue le mélange des densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, la densité d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

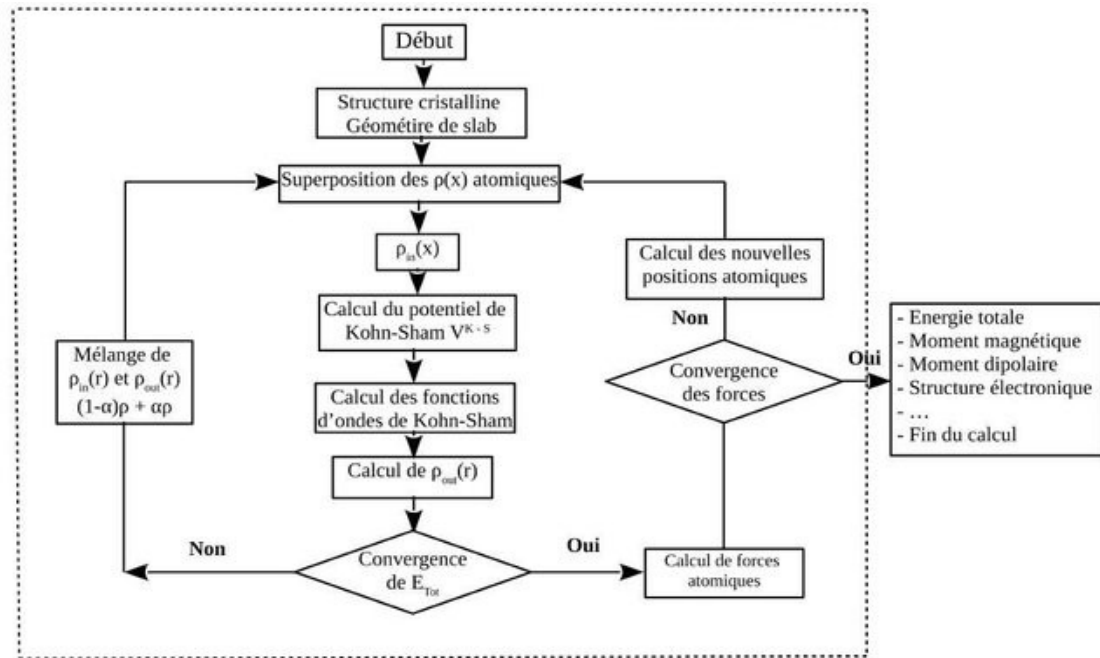


Figure II.3 : Schéma de calcul auto-cohérent de l'énergie totale et des géométries d'équilibre des structures cristallines.

II.7.3. Détermination des propriétés

Après l'achèvement du calcul auto-cohérent du « cycle SCF », on peut déterminer diverses propriétés telles que : les caractéristiques structurales et magnétiques, la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge ainsi que les propriétés élastiques et thermodynamiques... et ainsi de suite. L'organigramme des divers programmes de **Wien2k** est présenté dans le (Figure II.4).

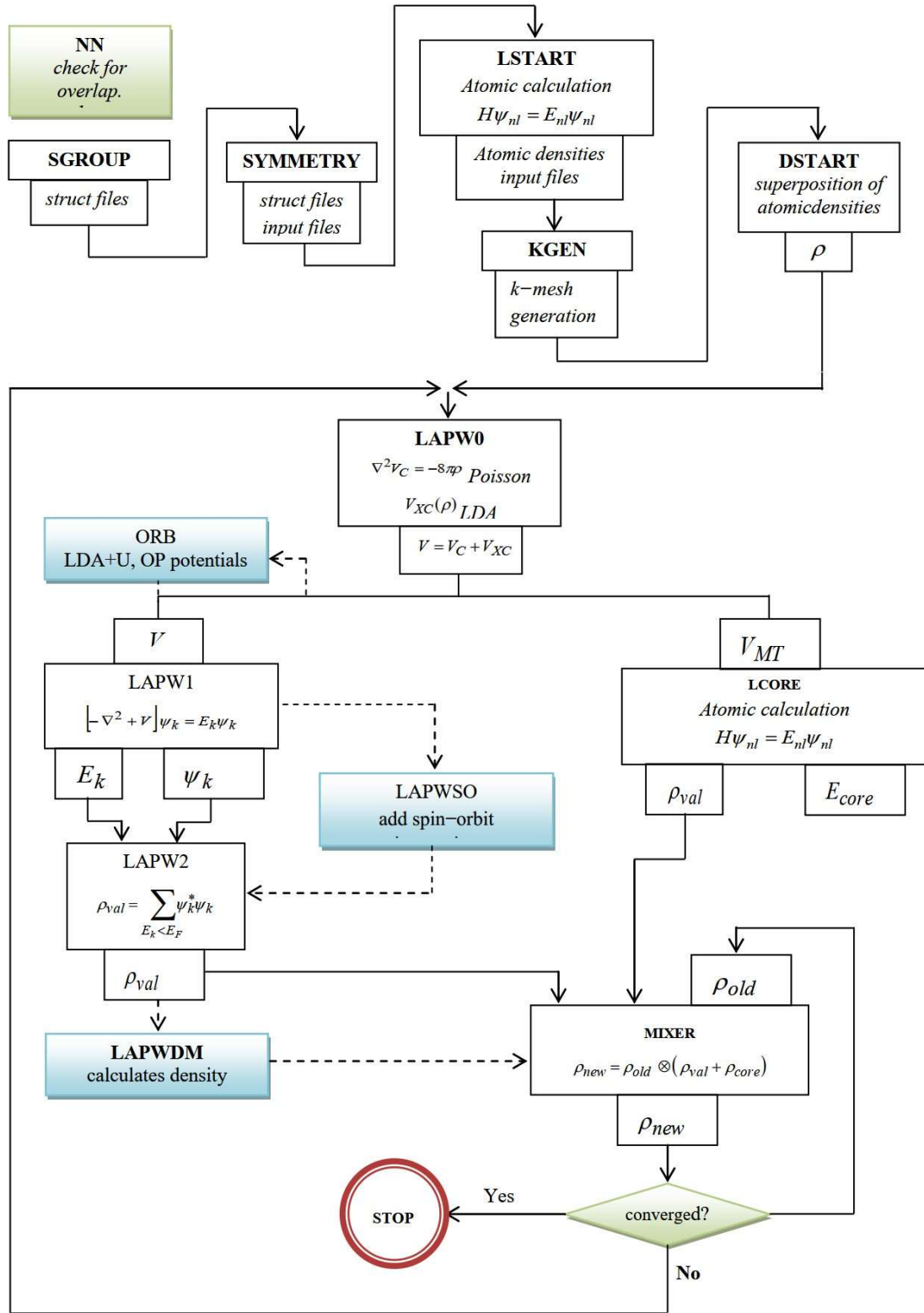


Figure II.4 : *Organigramme du code Wien2K.*

II.8. Conclusion

Dans ce segment, nous avons d'abord discuté des divers éléments de la théorie de l'état fondamental qui sous-tendent toutes les techniques de calcul actuellement employées. Par la suite, nous avons expliqué le mécanisme opérationnel des méthodes de calcul ab-initio. L'association de ces techniques à l'avancement de l'informatique a rendu possible la caractérisation de systèmes toujours plus complexes. De nos jours, les techniques de calcul représentent un précieux

instrument pour l'analyse d'un matériau, soit en corroborant ou en enrichissant les données issues de l'expérimentation, soit en préfigurant des caractéristiques encore méconnues. Nous avons également fourni un aperçu succinct du fonctionnement et de l'utilisation de l'interface logicielle Wien2K.

Références

- [1] E. Schrödinger, Ann. Physik 79, 361 (1926).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84-457, (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24-89, (1928).
- [4] V. Fock. Z. Phys., 61-126, (1930).
- [5] J. C. Slater, Phys. Rev. 32 (1928) 339.
- [6] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23-542, (1928).
- [7] E. Fermi. Z. Phys, 48: i3 (1928).
- [8] B. Giovannini, Proprieties électroniques des métaux, DUNOD, (2000).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864, (1964).
- [10] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133, (1965).
- [11] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc., 26, 376, (1930).
- [12] U. Van Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [13] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200, (1980).
- [14] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, (1981).
- [15] J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 33, 8822, (1986).
- [16] A. D. Becke, J. Chem. Phys, 84, 4524, (1986).
- [17] J. P. Perdew and Y.Wang, Phys. Rev.B 45 (1992).
- [18] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov and J. Zaanen, Phys. Rev. B 52, 5467–5470, (1995).
- [19] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B 43, 7570–7574, (1991).
- [20] A.D. Becke and E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101, (2006).

- [21] F. Tran, P. Blah, Phy. Rev. lett, 124 (2009).
- [22] A. D. Becke, and M. R. Roussel, Phys. Rev. A: At. Mol, Opt. Phys. 39, 3761, (1989).
- [23] J.C.Slater, Phys Rev, vol. 51.10, 846-851, (1937).
- [24] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," Physical Review B, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [25] D. Hamann, "Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core vol 42, p.662, 1979
- [26] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," Physical Review B, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [27] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and a. J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," Reviews of Modern Physics, vol. 64, p. 1045, 1992. B.Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, American Mineralogist, 81. 545-549, (1996).
- [28] K.Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phy Rev B. 42, 2051-2061, (1990).
- [29] P.Blaha , K. Schwarz, and R. Augustyn, WIEN93. Technische Universität Wien, (1993).
- [30] B.Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, American Mineralogist, 81. 545-549, (1996).
- [31] K. Schwarz and P. Blaha, Comput. Mater. Sci. 28, 259, (2003).

CHAPITRE III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Ce travail vise à délivrer un maximum d'informations et à conduire simultanément une analyse complémentaire et comparative des recherches déjà réalisés expérimentalement. Ce travail étudie

- La double pérovskite **Ba₂XWO₆** Avec (X : **Zn, Cd**)

Étude de ces matériaux pérovskites a été déterminée en raison de leur importance technologique significative, particulièrement dans le secteur optique, électronique et magnétique.

En s'appuyant sur la méthode **FP-LAPW** intégrée dans le code **Wien2k** [1,2], nous avons choisi les fonctionnelles d'échange et corrélation basées sur l'Approximation du Gradient Généralisé (**GGA** : Generalized Gradient Approximation) à travers (**PBE** : Perdew-Burke-Ernzerhof), nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et Optique du composé **Ba₂XWO₆**

III.2. Détails de calcul

Le calcul à été fait dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [3,4] par la méthode **FP-LAPW** implantée dans le code **Wien2K**. En effet, l'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par l'approximation **GGA-PBE** [5].

Un degré de convergence satisfaisant est atteint en considérant un nombre de fonctions de base **FP-LAPW** a une énergie de coupure (cutoff) de **R_{mt}*K_{max}= 8** (R_{mt} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} est la valeur maximum du module du vecteur d'onde de la maille du réseau réciproque). Les résultats sont obtenus avec une convergence d'énergie de l'ordre de **10⁻⁴**. Pour l'intégration nous avons utilisé une maille de **10*10*10** points-k dans la première zone de Brillouin est réalisé pour **1000 k** points. Les rayons muffin-tin R_{mt} des éléments constitutifs du matériau étudié sont **Ba :2.5, Zn :1.95, Cd :1.99, W :1.98 et O :1.68**.

L’approximation		Energie de coupure		La Convergence d’énergie (Ry)	L’intégration
GGA-PBE		Rmt*Kmax =8		10 ⁻⁴	Une maille 10*10*10 1000 k points
R _{MT} (a.u)					
Ba ₂ ZnWO ₆	Ba=2.5	Zn=1.95	W=1.98	O=1.68	
Ba ₂ CdWO ₆	Ba=2.5	Cd=1.99	W=2.02	O=1.71	

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons calculé le facteur de tolérance d'après cette relation $t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} * \left(\frac{R_B + R_B}{2} + R_X \right)}$ on a :

- $R_A : R_{Ba} = 1.61$
- $R_B : R_{Zn} = 0.74$
- $R_B : R_{Cd} = 0.93$ Pour $Ba_2ZnWO_6 = 1.036$
- $R_B : R_W = 0.60$ Pour $Ba_2CdWO_6 = 0.985$
- $R_X : R_O = 1.35$

Composé	Les rayons ioniques de Shannon [Å]				Facteur de tolérance
Ba_2ZnWO_6	$Ba = 1.61$	$Zn = 0.74$	$W = 0.60$	$O = 1.35$	~ 1.036 *
Ba_2CdWO_6	$Ba = 1.61$	$Cd = 0.93$	$W = 0.60$	$O = 1.35$	~ 0.99 *

* Le Facteur de tolérance est entre **0.99** et **1.06** donc le matériau Ba_2ZnWO_6 et Ba_2ZnWO_6 Ont Une distorsion Cubique

III.3. Le double pérovskite Ba_2XWO_6 X (Zn,Cd)

Les oxydes de pérovskite double tels que $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ sont des composés émergents dotés de diverses propriétés optoélectroniques, adaptés aux applications en optique, photonique, électronique et catalyse. A, B' et B'' sont des cations présentant divers degrés de flexibilité chimique, permettant de multiples combinaisons, ce qui en fait d'excellents candidats pour les matériaux avancés, ce qui leur offre une grande potentialité pour être employés dans diverses applications technologiques [6]. L'oxyde-pérovskite double Ba_2XWO_6 décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. C'est un cubique centré sur les faces et appartient au groupe d'espace $Fm-3m$ ($N^\circ 225$) (figure III.1) Les atomes dans notre matériau occupe les coordonnées indique dans le tableau III.1

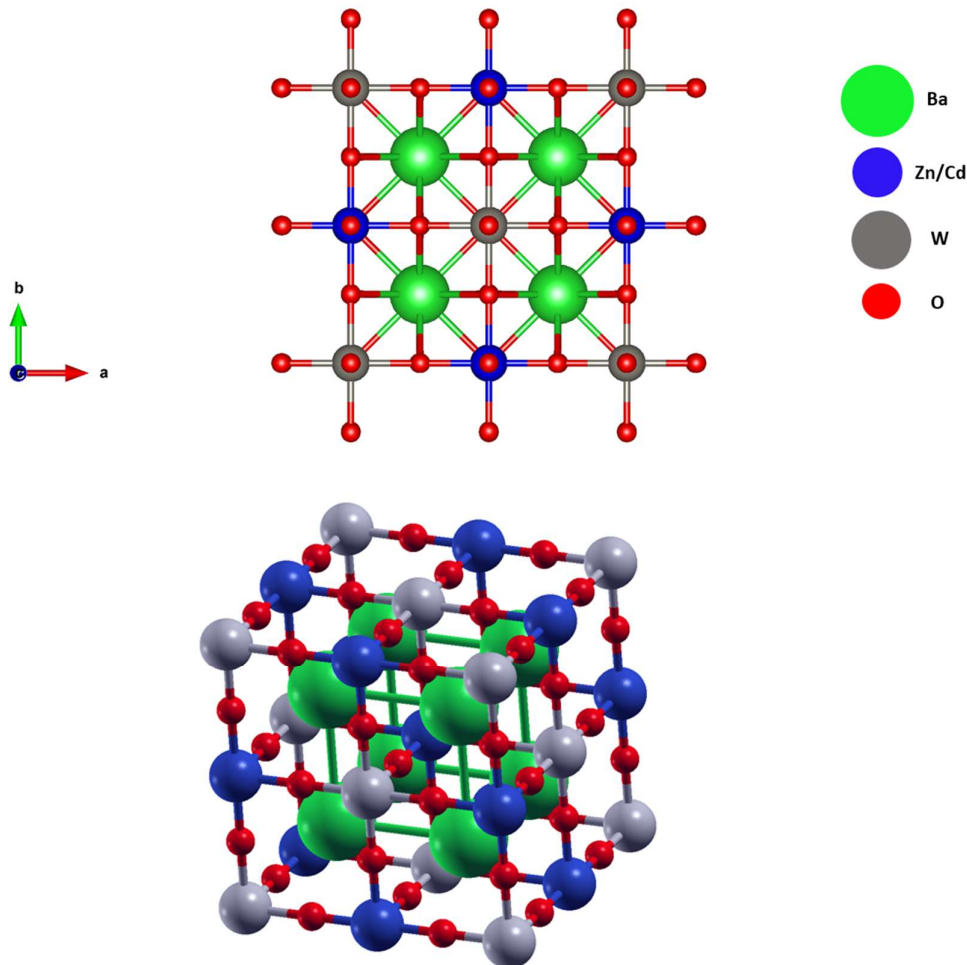


Figure III.1. : Structure cristalline de composé Ba_2XWO_6

Tableau III.1 : Les coordonnées des atomes dans la structure Ba_2XWO_6

Les atomes	Les coordonnées		
	x	y	z
Ba	0.25	0.25	0.25
	0.75	0.75	0.75
Zn / Cd	0	0	0.50
W	0	0	0
O	0	0	0.25196
	0	0	0.74804
	0.25196	0	0
	0.74804	0	0
	0	0.25196	0
	0	0.74804	0

Le réseau réciproque associé à la structure de type pérovskite idéale est cubique a face centré. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure III.2

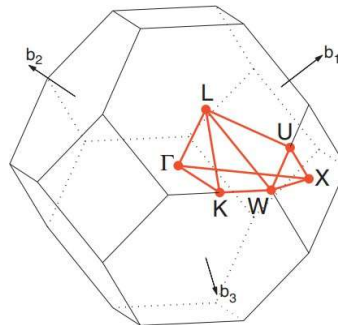


Figure III.2. : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique $Fm-3m$.

III.3.1 Propriétés structurales

Une structure optimisée signifie une énergie minimale, et cela implique que les atomes sont détendus. Pour parvenir à ce type de structure, il est nécessaire de calculer la fluctuation de l'énergie en relation avec le volume de la maille. Nous avons réalisé une optimisation de structure pour le matériau Ba_2XWO_6 ($\text{X} : \text{Zn}, \text{Cd}$). En adaptant la courbe à la formule de Murnaghan indiquée par [7] :

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

Où V_0 , E_0 sont respectivement le volume et l'énergie d'équilibre.

$$B = V_0 \left. \frac{d^2 E}{dV^2} \right|_{V=V_0'} \quad (\text{III. 2})$$

B est le module compressibilité à l'équilibre, et sa première dérivée B' par rapport à la pression.

Dans la figure III.3, ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume avec le fittage pour le composé Ba_2ZnWO_6 et Ba_2CdWO_6 , obtenue par les potentiels d'échange et corrélation. GGA-PBE.

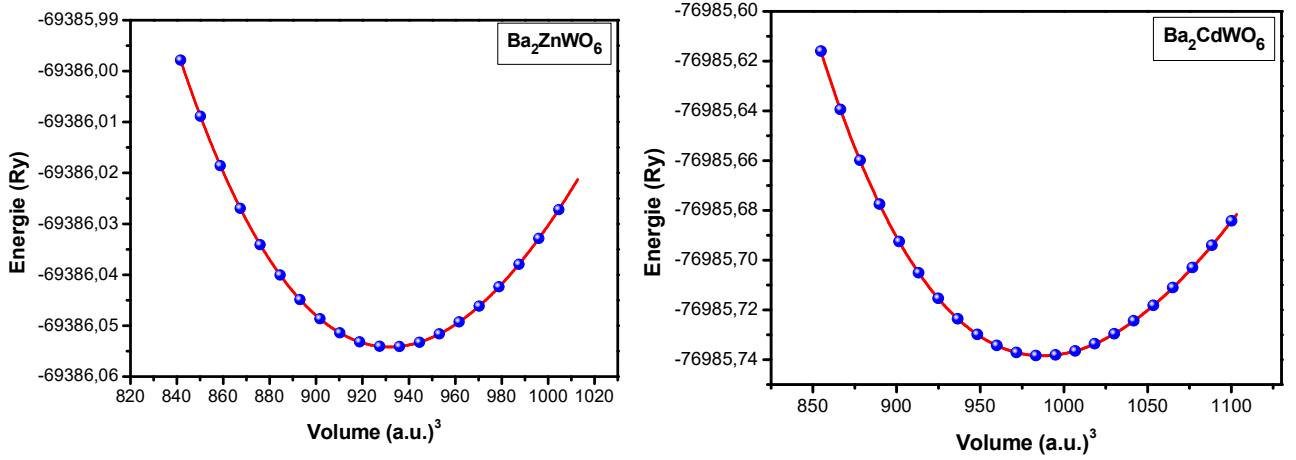


Figure III.3. : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ba_2ZnWO_6 et Ba_2CdWO_6 obtenue par l'approximation (GGA-PBE-6.0)

Tableau III.2 : Les valeurs de paramètre de maille et volume obtenus à l'équilibre.

Composé	Méthode	a_0 [Å]	V [Å] ³	B_0 [GPa]	B'	E_0 [Ry]
Ba₂ZnWO₆	Cal	8.2044	552.2560	158.505	4.2648	-69386.054181
	Théo	8.19 ^a	549.353 ^a	-	-	-
	Exp	8.14 ^a	539.353 ^a	-	-	-
Ba₂CdWO₆	Cal	8.3641	585.1371	151.4300	4.8698	-76985.738442
	Théo	8.462 ^b	605.9252 ^b			
	Exp	8.3412 ^c	580.344 ^c	-	-	-

^a : Réf [8], ^b : Réf [9] , ^c : Réf [10]

D'après ces résultats, nous constatons que les paramètres de maille calculés sont en bon accord avec les données disponibles pour le composé étudié, l'approximation **GGA-PBE** donne des résultats surestimés du paramètre de maille mais proches de l'expérimental.

III.3.2. Propriétés électroniques

L'étude de la structure électronique d'un matériau, il est indispensable d'examiner la structure de bande électronique ainsi que la densité d'états partielle et globale (**PDOS et TDOS**). Ces éléments nous offrent la possibilité d'analyser et de décrypter la nature du matériau. Des associations qui s'établissent entre les divers composants de ce matériau.

III.3.2.1. Structure de bande

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs. Seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Les figures (III.4) et (III.5) montre les structures de bandes de composé **Ba₂ZnWO₆** et **Ba₂CdWO₆** calculé le long des lignes de plus haute symétrie a été réalisé par la méthode **FP-LAPW** en utilisant l'approximation **GGA-PBE**.

Nous constatons que pour le matériau Ba_2ZnWO_6 et Ba_2CdWO_6 présente un gap indirect, le maximum de la bande de valence (VB) et le minimum de la bande de conduction (CB) se situent au point de haute symétrie L, X respectivement. On considère ce matériau comme semiconducteur. On a pour Ba_2ZnWO_6 un GAP de valeur 1.983 eV et pour Ba_2CdWO_6 on a 1.359 eV.

Tous les résultats des gaps d'énergie obtenus de Ba_2ZnWO_6 , Ba_2CdWO_6 sont regroupés dans le tableau (III.3) et comparés avec d'autres calculs théoriques et expérimentaux.

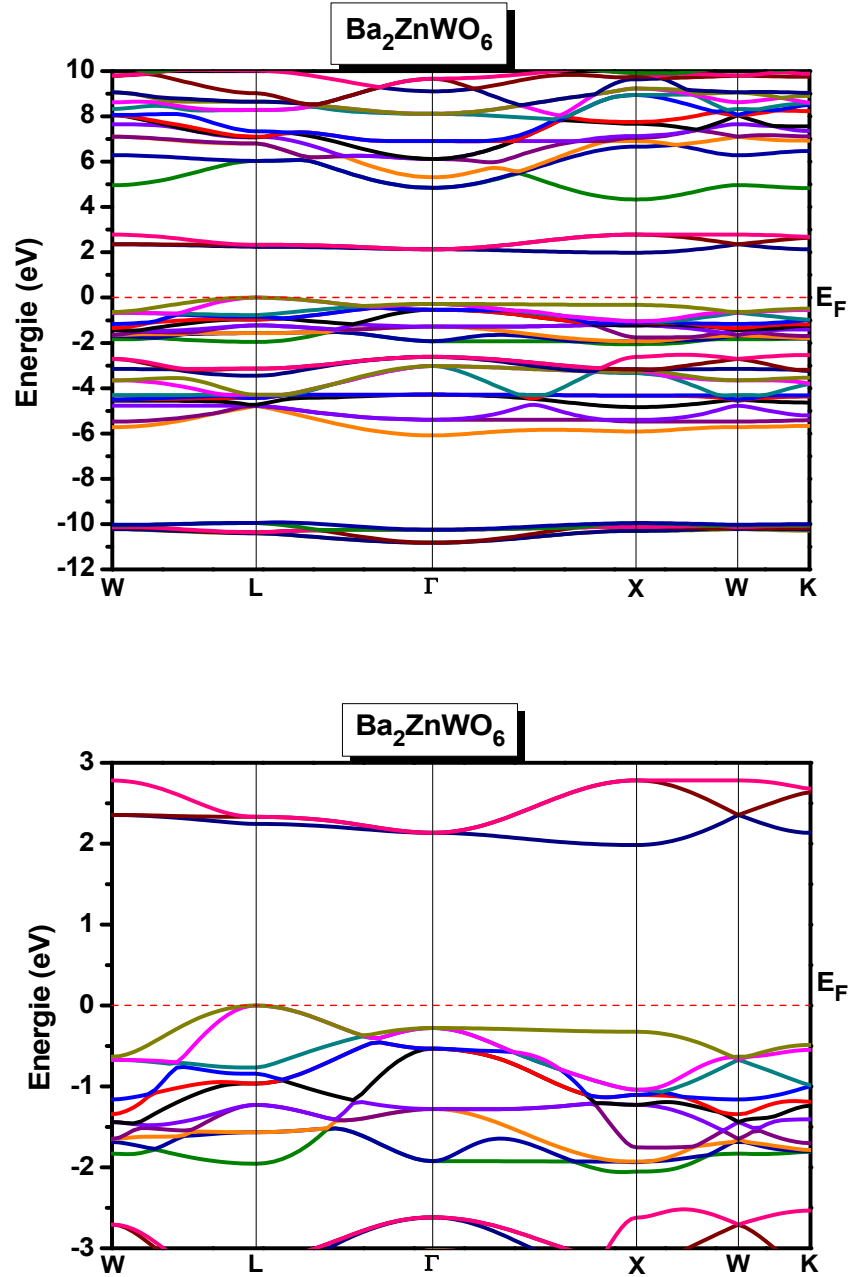


Figure III.4 : La structure des bandes du composé Ba_2ZnWO_6 en utilisant GGA-PBE

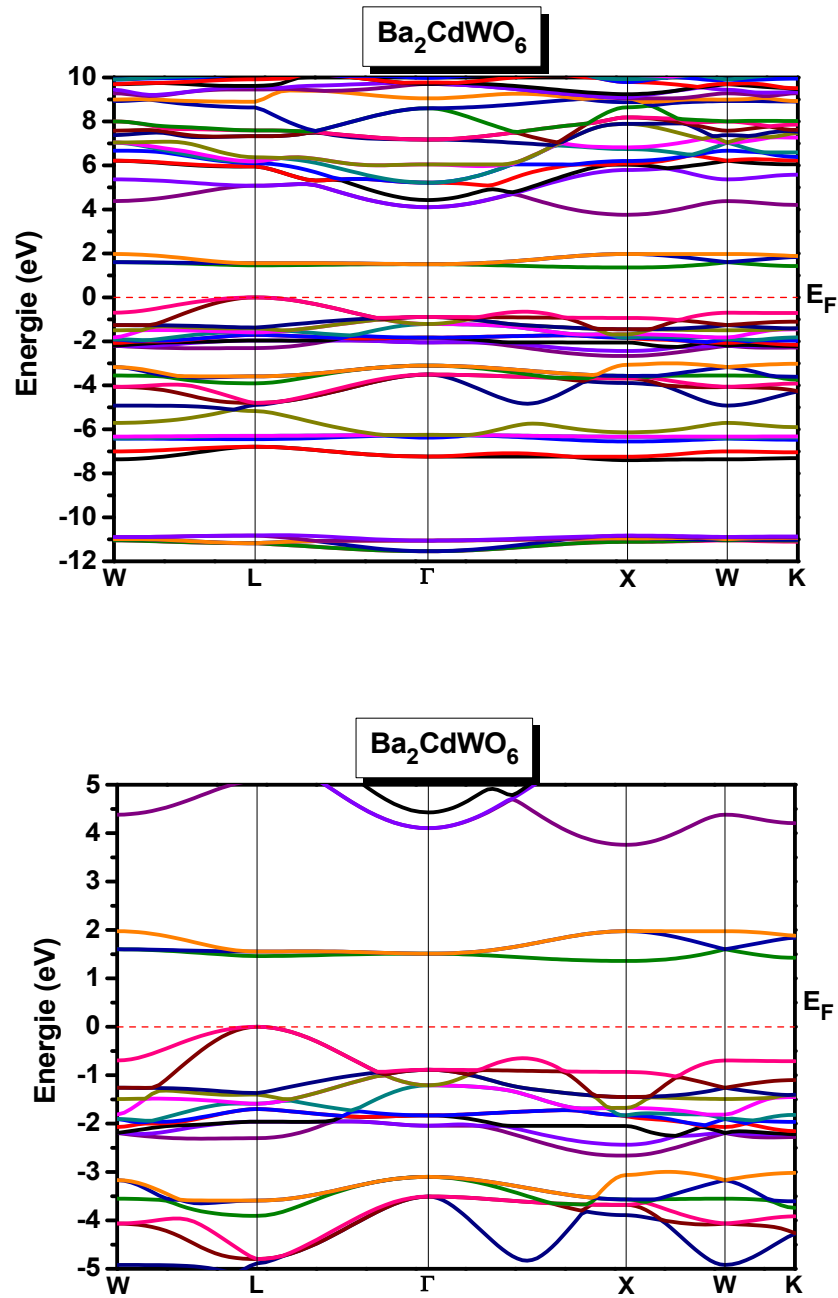


Figure III.5 : La structure des bandes du composé Ba_2CdWO_6 en utilisant GGA-PBE

Figure III.3 : Gap énergétique du pérovskite Ba_2ZnWO_6 Ba_2CdWO_6 et comparé à d'autres valeurs théoriques et expérimentaux.

Composé		Nos calculs	Autre calculs	Expérimentale
Ba_2ZnWO_6	E_g^{L-X} (eV)	1.983	2.97 ^a	3.5 ^a
Ba_2CdWO_6		1.359	2.75 ^b	

^a: Réf [11],

^b: Réf [12]

- ❖ Les valeurs des gaps calculées sont inférieure aux valeurs expérimentales parce que nous avons utilise la **GGA** qui sous-estime les énergies du gap.

III.3.2.2. Densités d'états (DOS)

Afin de mieux comprendre la structure électronique de ce matériau étudié, nous avons complété les spectres de la structure de bandes électroniques par les diagrammes des densités d'états électroniques correspondantes. L'analyse des courbes des densités d'états partielles d'un matériau permet de connaître les états électroniques contribuant aux différents pics et sous-bandes de la densité d'états totale du matériau. Nous avons tracé les densités d'états totaux et partiels (TDOS et PDOS), et les résultats sont ornés sur la figure III.6 et III.7.

D'après cette figure, le diagramme de **DOS** est constitué de trois régions.

❖ Pour Ba_2ZnWO_6

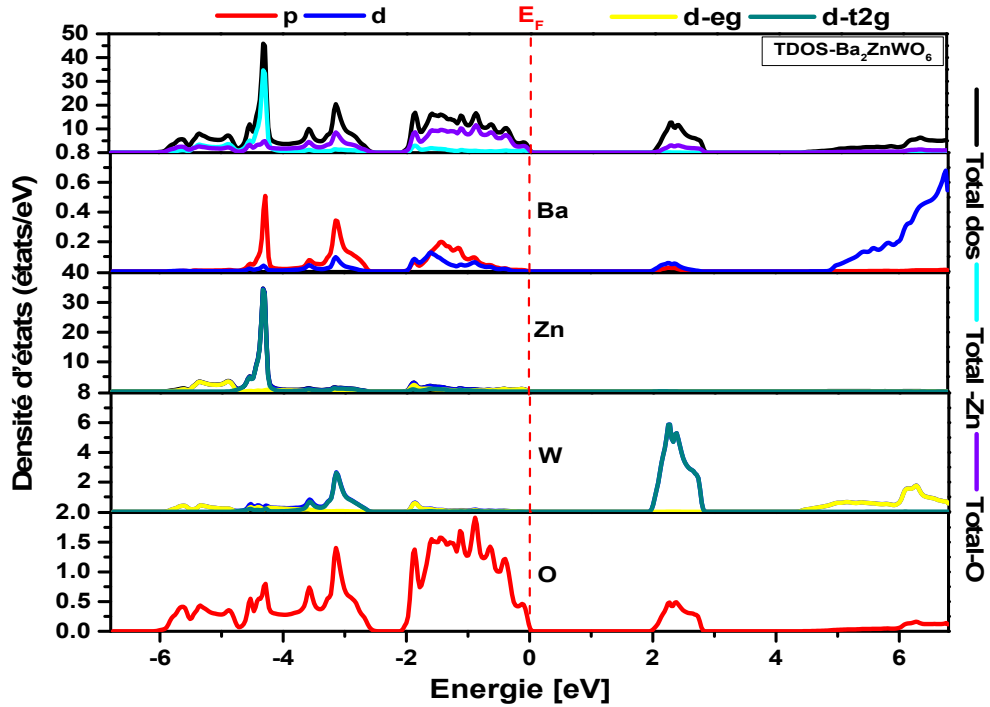


Figure III.6 : Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du double pérovskite Ba_2ZnWO_6 .

- La première région est localisée à environ (-7 eV à -2.5 eV), elle est composée principalement des états $Zn-d$, $Zn-d-t2g$ et $Zn-d-eg$, $W-d-t2g$ avec une faible contribution des états $Ba-p$ et $O-p$.
- La seconde région comprise entre (-2 eV à 0 eV), est constituée par les états $Zn-d-eg$, $Zn-d$, $O-p$ et faible contribution des états $Ba-p$.

- La bande de conduction est dominée par les états $W-d-t2g$ et à son état mixte avec l'état $O-p$.

❖ *Pour Ba_2CdWO_6*

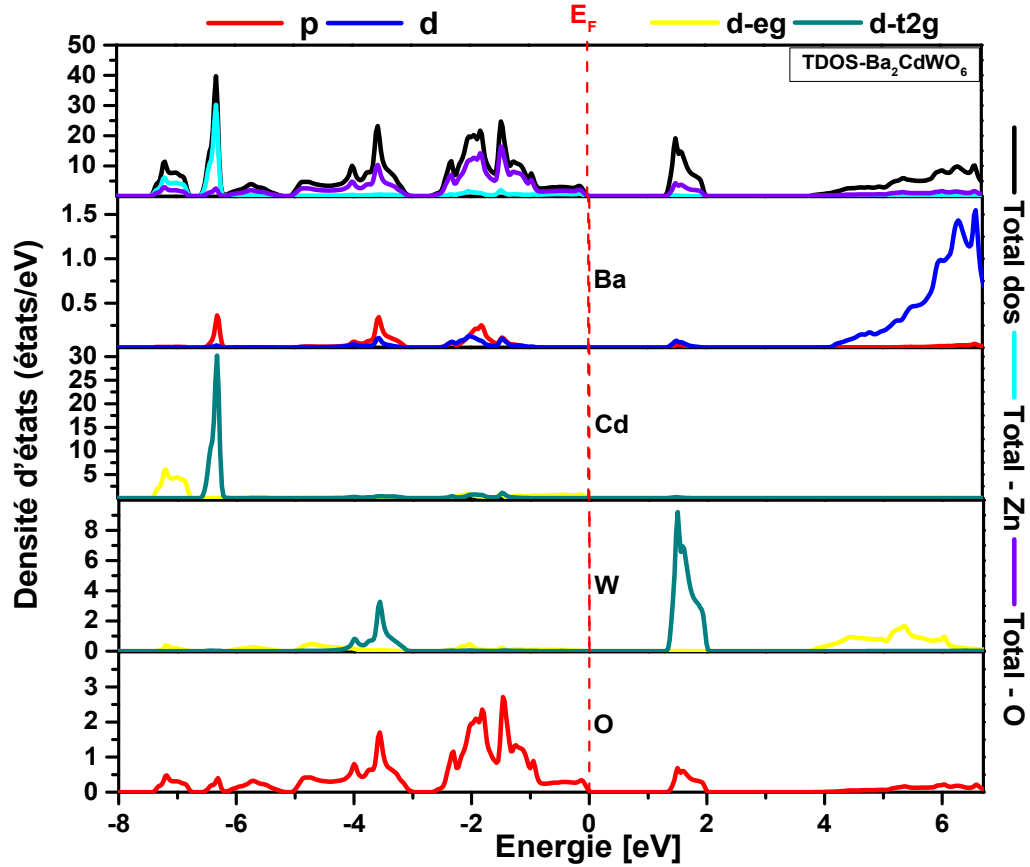


Figure III.7 : Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du double pérovskite Ba_2CdWO_6 .

- La première région est localisée à environ (-7 eV à -3 eV), elle est composée principalement des états $Cd-d-t2g$, $Cd-d-eg$, $W-d-t2g$ avec une faible contribution des états $O-p$.
- La seconde région comprise entre (-2.5 eV à 0 eV), est constituée par les états $O-p$.
- La bande de conduction est dominée par les états $W-d-t2g$ et à son état mixte avec l'état $O-p$.

III.3.3. Propriétés optiques

Dans le domaine de la physique du solide, il est crucial de comprendre les diverses interactions entre la lumière et la matière, comme l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. Tout d'abord, nous aborderons la fonction diélectrique dans le contexte de la mécanique quantique, puis nous établirons la connexion entre la composante réelle et imaginaire de cette fonction ainsi que l'indice complexe via les relations de Kramers-Kronig.

III.3.3.1. La fonction diélectrique

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ [13] donnée par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (\text{III. 3})$$

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante [14] :

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III. 4})$$

Dans cette équation, e est la charge de l'électron et m sa masse, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1 - f_j) = Pvc$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$

La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [15] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega \quad (\text{III. 4})$$

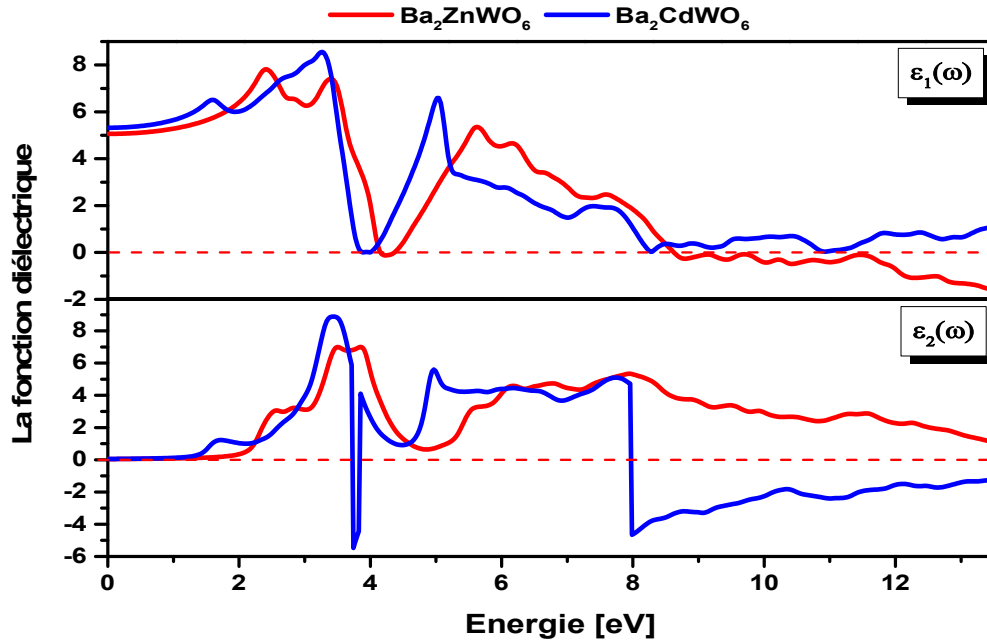


Figure III.8 : Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique du Double pérovskite Ba_2ZnWO_6 et Ba_2CdWO_6 .

III.3.3.2. Indice de réfraction

Dans le domaine des matériaux optiques, la compréhension de l'indice de réfraction $n(\omega)$ est primordiale pour leur déploiement en tant qu'instruments photoniques et optiques, guides d'ondes, panneaux solaires et détecteurs. La figure III.9 illustre le changement de l'indice de réfraction $n(\omega)$ du composé Ba_2ZnWO_6 et Ba_2CdWO_6 en relation avec l'énergie des photons incidentes. Il est clair de la figure III.7 que l'indice de réfraction de matériau Ba_2ZnWO_6 augmente à partir des limites de fréquence nulle et atteindre la valeur minimale de 2.25 et 2.32 pour Ba_2CdWO_6 .

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon(0)} \quad (\text{III. 5})$$

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$$

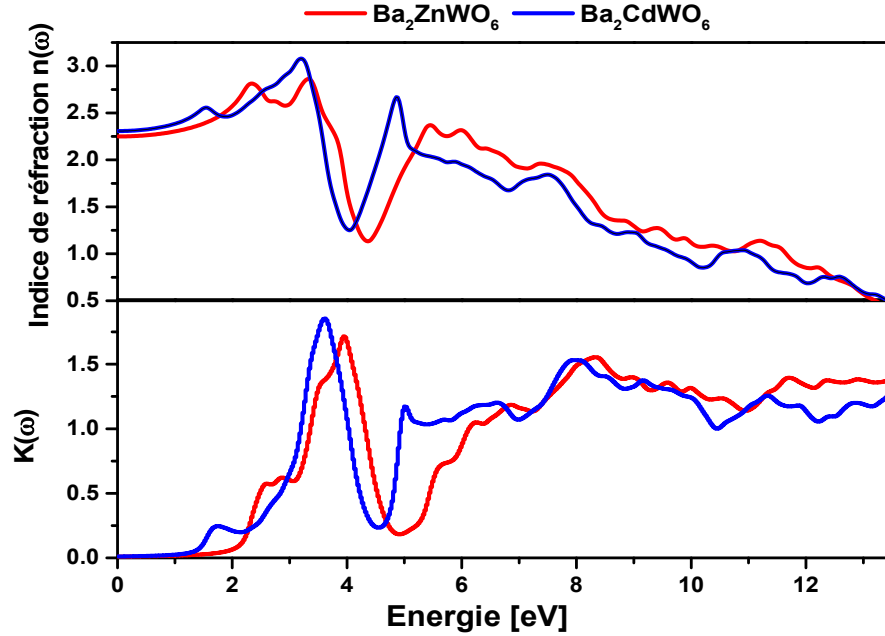


Figure III.9 : La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et $k(\omega)$ en fonction de l'énergie incidente des photons du double pérovskite Ba_2ZnWO_6 et Ba_2CdWO_6 .

III.3.3.3 Réflectivité

Un autre paramètre très important est le coefficient de réflexion (**R**). Ce dernier représente la partie d'énergie réfléchi à l'interface du solide et peut déduit de l'indice de réfraction :

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + k(\omega)^2}{[n(\omega) + 1]^2 + k(\omega)^2} \quad (\text{III. 6})$$

La variation de la réflectivité optique de **Ba₂ZnWO₆** et **Ba₂CdWO₆** en fonction de l'énergie est représenté sur la figure (III.8). Notre analyse des spectres de réflectivité des composés montre que la réflectivité début avec de faible pics jusqu'à la valeur d'énergie **4.66 eV** pour le Ba₂ZnWO₆ et **4.25 eV** pour Ba₂CdWO₆. Ensuite, on constate une croissance de la réflectivité qui atteint la valeur maximale d'environ **67.9 %** pour Ba₂ZnWO₆ et **62.03 %** pour Ba₂CdWO₆. Cette réflectivité maximale se produit entre **(11.03–13.5) eV** et **(10.57– 13.5) eV**.

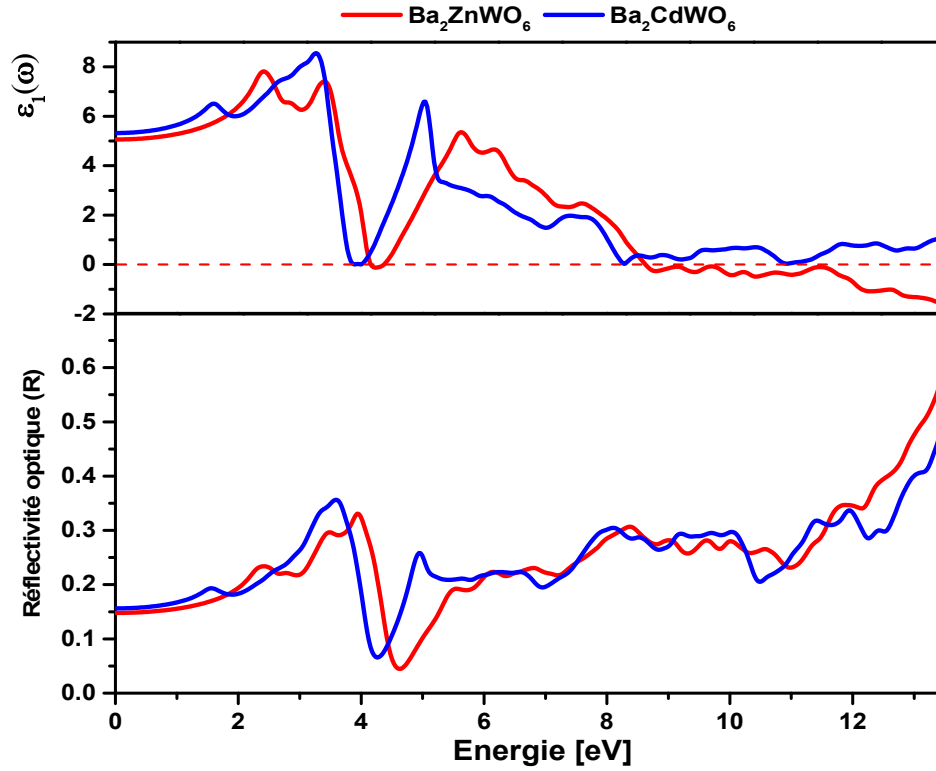


Figure III.8 : la réflectivité dans Ba₂ZnWO₆ et Ba₂CdWO₆.

III.3.3.4 Absorption

Le coefficient d'absorption est calculé par les relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda} \quad (\text{III. 7})$$

Ou $k(\omega)$ est le coefficient d'extinction et λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide. L'absorption des photons est à l'origine de la transition optique interbande. L'évolution du coefficient d'absorption est représentée sur la figure III.9 D'après cette figure, on remarque que l'absorption commence à partir de l'énergie 1.29 eV. L'absorption commence à augmenter jusqu'à arriver au maximum pour énergie de 13.56 eV. On note qu'une absorption maximale correspond à une conduction maximale et à une dispersion minimale, c'est-à-dire à une valeur minimale de ϵ_1 .

On remarque que cet intervalle appartient au domaine de l'ultraviolet et donc les composés peuvent servir comme matériau possible pour les rayons ultraviolets.

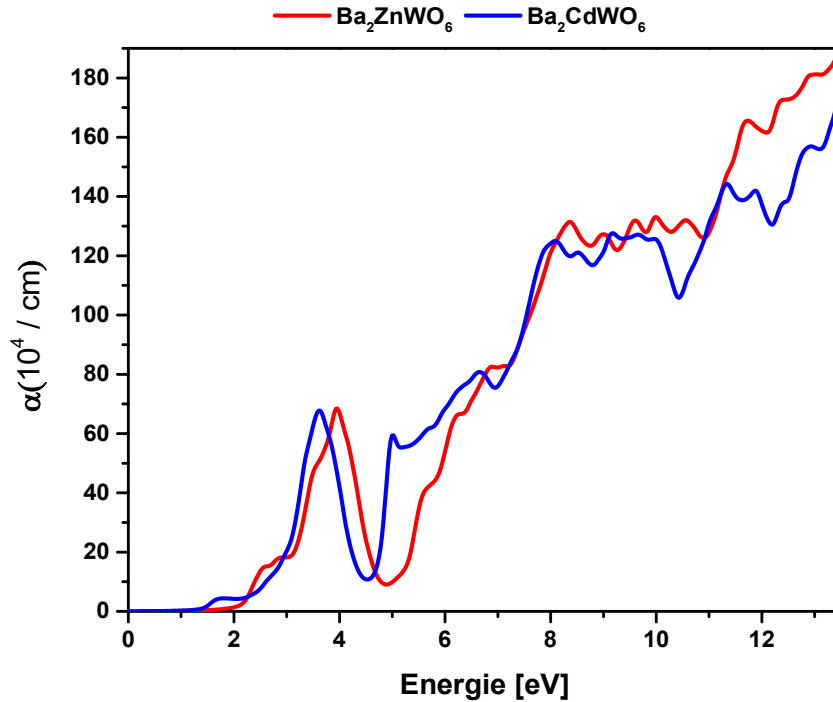


Figure III.9 : Le coefficient d'absorption du composé Ba₂ZnWO₆ et Ba₂CdWO₆

Tableau III.4 : Limites de fréquence nulle de la partie réelle $\varepsilon_1(0)$, l'indice de réfraction $n(0)$ et la réflectivité $R(0)$ du composé Ba_2ZnWO_6 et Ba_2CdWO_6 .

Composé	Paramètres	Notre calcul	Autre calcul ^a
Ba₂ZnWO₆	$\varepsilon_1(0)$	<i>5.061</i>	<i>4.8</i>
	$n(0)$	<i>2.250</i>	<i>2.21</i>
	$R(0)$	<i>0.148</i>	<i>0.14</i>
Ba₂CdWO₆	$\varepsilon_1(0)$	<i>5.323</i>	<i>4.8</i>
	$n(0)$	<i>2.302</i>	<i>2.21</i>
	$R(0)$	<i>0.157</i>	<i>0.14</i>

^a : Réf [16]

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une série de calculs basée sur DFT en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k, avec les approximations GGA dans le cadre des travaux de Perdew-Burke-Ernzerh. Ainsi, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des double pérovskites Ba_2XWO_6 X(Zn,Cd)

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwartz, P. Sorantin and S.B Trickey, Comput. Phys. Commun. 59. 399 (1990).
- [2] P. Blaha, K. Schwartz, G.Madesen, Kvasnicka and J. Luits, Wien 2k, Vienna University of Technology, (2000).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev B. 136, 864 (1964).
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [5] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [6] Chaurashiya, Rajneesh, Sushil Auluck, and Ambesh Dixit. "Cation Modified A₂(Ba, Sr, and Ca)ZnWO₆ Cubic Double Perovskites: A Theoretical Study." arXiv, November 15, 2017. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1707.03337>.
- [7] F.D.Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390, (1944).
- [8] Chaurashiya, Rajneesh, Sushil Auluck, and Ambesh Dixit. "Cation Modified A₂(Ba, Sr, and Ca)ZnWO₆ Cubic Double Perovskites: A Theoretical Study." arXiv, November 15, 2017. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1707.03337>.
- [9] Harbi, A., and M. Moutaabbid. "First-Principles Investigation of Structural, Elastic, Thermoelectric, Electronic, and Optical Properties of Ordered Double Perovskite Ba₂MWO₆ (M = Mg, Zn, and Cd)." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 35, no. 11 (November 1, 2022): 3447–56. <https://doi.org/10.1007/s10948-022-06375-6>.
- [10] Chaurashiya, Rajneesh, Sushil Auluck, and Ambesh Dixit. "Cation Modified A₂(Ba, Sr, and Ca)ZnWO₆ Cubic Double Perovskites: A Theoretical Study." arXiv, November 15, 2017. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1707.03337>.
- [11] Chaurashiya, Auluck, and Dixit, "Cation Modified A₂(Ba, Sr, and Ca)ZnWO₆ Cubic Double Perovskites.
- [12] Harbi and Moutaabbid, "First-Principles Investigation of Structural, Elastic, Thermoelectric, Electronic, and Optical Properties of Ordered Double Perovskite Ba₂MWO₆ (M = Mg, Zn, and Cd)."
- [13] Shouxin cui, Journal of Alloys and Componds 484. 597.89 (2009).
- [14] D. Eimerl, J. Marion, E. K. Graham, H. A. McKinstry, and S. Haussühl, *IEEE J.*
- [15] E.Francisco, JK.M.Recio,M.A.Blanco and A.Martin Pend_s ,J.Phys.Chem. 102. 1595 (1998).
- [16] Chaurashiya, Rajneesh, Sushil Auluck, and Ambesh Dixit. "Cation Modified A₂(Ba, Sr, and Ca)ZnWO₆ Cubic Double Perovskites: A Theoretical Study." arXiv, November 15, 2017. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1707.03337>.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, et à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées **FP-LAPW** nous avons calculé et discuté les propriétés structurales, électroniques et optiques du double pérovskite Ba_2XWO_6 X : (Zn, Cd). Les propriétés structurales obtenues, y compris le paramètre de réseau et le volume, correspondent bien aux données expérimentales et théoriques disponibles. Notre calcul de la structure électronique du composé Ba_2ZnWO_6 et Ba_2CdWO_6 révèle la présence d'un gap indirecte L-X de valeur **1.983 eV** et **1.359 eV** très comparable à celui de l'expérience et théorique. Nous nous sommes intéressés aussi aux propriétés optiques de ce matériau.

Pour les propriétés optiques nous avons fait des études qualitatives pour certaines constantes optiques, c'est-à-dire que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, coefficient d'absorption et la réflectivité, ont été évalués dans la gamme d'énergie (0-14.5) eV. Finalement, les résultats obtenus sont encourageants et nous ont permis la prédiction de certaines caractéristiques de ce matériau.

