



UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR

جامعة سعيدة - د. مولاي الطاهر

Faculté des Sciences et Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département de Science de la matière

قسم علوم المادة

MEMOIRE

Élabore en vue de l'obtention du diplôme de master en : Physique Spécialité :
Physique des rayonnements

Intitulé :

Etude des propriétés physiques du composé double- pérovskite lacunaire ordonné Ba_2ZrO_6

Présenté par :

Melle. Fatima TELLI

Soutenu le **21/06/2025** devant le jury composé de :

M. Kadda AMARA	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Président
M. Mostefa ZEMOULI	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrant
M. Habib BOUTALEB	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Co-Encadrant
M. Mohammed ELKEURTI	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examineur

Année universitaire 2024/2025

Remerciement

Ce modeste travail, présenté dans ce mémoire, a été réalisé au sein du laboratoire d'études physico-chimiques de l'Université de Saïda, sous la direction conjointe des professeurs Dr. Mostefa ZEMOULI et Dr. Habib BOUTALEB.

Avant tout, je rends grâce à Allah, le Tout-Puissant, pour m'avoir guidée tout au long de mon parcours universitaire, en m'accordant la volonté, la patience et le courage nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur Dr. Mostefa ZEMOULI ainsi qu'à mon co-encadreur Dr. Habib BOUTALEB, pour leur encadrement précieux, leur patience, leur disponibilité et leur confiance tout au long de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon sincère respect et de ma reconnaissance.

Je suis également très honorée que des enseignants Pr. El Keurti Mohamed, Dr. Amara Kada aient accepté de faire partie du jury d'évaluation de ce mémoire. Mes remerciements les plus sincères vont à Dr. Saadaoui Fatiha et Dr. Djaafri Tayeb.

Je souhaite aussi exprimer toute ma reconnaissance à nos estimés enseignants :Pr. B. DOUMI, Dr. M. KETEB et Dr. N. Benhelima, Dr. S. Kouidri, Dr. H. Hocine, Dr. A. Djaafri, ainsi qu'à l'ensemble de mes anciens professeurs.

Un grand merci également à tous les membres du département de physique et au personnel de la bibliothèque pour leur aide et leur professionnalisme.

Enfin, je n'oublie pas d'adresser mes remerciements les plus chaleureux à mes amis, pour leur soutien indéfectible, leurs encouragements constants et leur présence tout au long de ce travail.

Je dédie ce travail

À l'âme de mon très cher père qui est toujours présent dans mon cœur

J'ai obtenu mon diplôme, papa. Quelle joie !

Sans toi, c'est incomplet

J'ai obtenu mon diplôme et j'étais en larmes. Je t'ai souhaité

Maintenant tu es à mes côtés et le premier à entendre

Êtes-vous en train d'obtenir votre diplôme ?

Je l'ai fait papa pour que tu puisses dormir tranquille et te vanter de ta fille

Aux yeux du ciel, mon premier honneur fut de porter ton nom.

À ma très chère mère...

À qui était mon refuge et ma main droite à ce stade

Pour voir mon chemin de vie et mon estime de moi

Au cœur compatissant dont les prières m'entouraient

Mère exemplaire pour mes frères et moi-même ; tu as su donner l'éducation qu'il

nous faut pour affronter les épreuves de la vie. Tu nous as comblés de ton amour

maternel et tu répondais présente à chacune de nos sollicitations. Puisse le Tout

Puissant t'accorder longue vie afin de profiter des fruits de ce labeur.

À la mémoire de mes grands-pères, El Hadj Djilali et El Hadj Tahar - que Dieu leur

fasse miséricorde.

Et à mes chères grands-mères, Hadja Fatna et Hadja Mariem que Dieu vous pro-

tège et vous accorde une longue vie.

À Islam et Rahaf...

Mes deux petits cœurs, je vous ai élevés avec l'amour de votre père en moi, et vous

êtes devenus la lumière de son absence.

À mes chères sœurs :chahra et Souad.

À mon frère : Mohamed.

À mes chères amies Fatna et Kaltoum, j'ai passé avec vous cinq années inoubliables, vous avez été ma force et ma joie, et vous resterez à jamais une part de mon cœur.

À toutes mes amies, et collègues de la promotion (Physique des rayonnements 2025).

Résumé

Cette étude porte sur les propriétés structurales et électroniques du composé double pérovskite lacunaire zirconate de baryum Ba_2ZrO_6 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode du pseudo potentiel telle qu'intégrée dans le code CASTEP. Nous étudions la phase cristallographique la plus stable du composé. Les propriétés structurales, telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression, sont ainsi déterminées. De plus, la stabilité mécanique de ce composé est évaluée grâce aux critères de Born. L'analyse de la structure électronique révèle la nature demi-métallique du composé. Cette caractérisation complète donne un aperçu de l'adéquation du composé étudié aux applications potentielles dans le stockage d'énergie, les piles à combustible et les appareils électroniques ainsi qu'en spintronique. En l'absence de données expérimentales, les résultats trouvés seront une première prédiction à confirmer par de futurs travaux expérimentaux.

Mots clés : Zirconate de baryum, double pérovskite lacunaire, DFT, pseudo potentiel, propriétés structurales, propriétés électroniques, demi-métallique.

Abstract

This study investigates the structural and electronic properties of the vacancy double perovskite compound barium zirconate Ba_2ZrO_6 using density functional theory (DFT) with the pseudo-potential method as integrated in the CASTEP code. We investigate the most stable crystallographic phase of the compound. Structural properties, such as the lattice parameter, bulk modulus, and its pressure derivative, are thus determined. In addition, the mechanical stability of this compound is assessed using Born criteria. The electronic structure analysis reveals the half-metallic nature of the compound. This comprehensive characterization provides insight into the suitability of the studied compound for potential applications in energy storage, fuel cells, electronic devices, and spintronics. In the absence of experimental data, the results are a first prediction to be confirmed by future experimental works.

Keywords: Barium zirconate, double vacancy perovskite, DFT, pseudo potential, structural properties, electronic properties, half-metallic.

ملخص

تبحث هذه الدراسة في الخصائص البنيوية والإلكترونية لمركب بيروفسكايت الثنائي زركونات الباريوم Ba_2ZrO_6 ، باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع طريقة شبه الجهد كما هو مُدمج في كود CASTEP . ندرس الطور البلوري الأكثر استقرارًا للمركب. وبالتالي، يتم تحديد الخصائص البنيوية، مثل معامل الشبكة، ومعامل الحجم، ومشتق الضغط الخاص به. بالإضافة إلى ذلك، يتم تقييم الاستقرار الميكانيكي لهذا المركب باستخدام معايير بورن. يكشف تحليل البنية الإلكترونية عن الطبيعة شبه المعدنية للمركب. يوفر هذا التوصيف الشامل نظرة ثاقبة حول مدى ملاءمة المركب المدروس للتطبيقات المحتملة في تخزين الطاقة، وخلايا الوقود، والأجهزة الإلكترونية، والإلكترونيات الدورانية. في غياب البيانات التجريبية، فإن النتائج التي تم التوصل إليها هي تنبؤ أولي سيتم تأكيده من خلال أعمال التجريبية المستقبلية.

الكلمات المفتاحية: زركونات الباريوم، بيروفسكايت ثنائي الفراغ، DFT، الجهد الكاذب، الخصائص البنيوية، الخصائص الإلكترونية، شبه المعدنية.

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	Les positions atomiques d'une structure cubique (Pm3m).....	19
Tableau I.2 :	Evolution des structures cristallines en fonction de facteur de tolérance.....	20
Tableau III.1 :	Positions atomiques des structures cubiques à face centrée des composés A_2BX_6	53
Tableau III.2 :	Paramètres de réseau calculés à l'équilibre a_0 (en Å), le module de compressibilité B_0 (en GPa), leurs dérivées B'_0 par rapport à la pression énergies et totales minimales E_0 (en Ry), pour Ba_2ZrO_6	58
Tableau III.3 :	Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), module de compressibilité B, modules de Young E (GPa), modules de cisaillement G (en GPa), B/G , le facteurs d'anisotropie (A) et coefficient de Poisson ν , température de Debye θ (en K) de Ba_2ZrO_6	60
Tableau III.4 :	Moments magnétiques partiels et total (en μ_B) de la double pérovskite lacunaire Ba_2ZrO_6 (en magnéton de Bohr μ_B).....	65

Table des figures

Figure I.1 :	Chronologie du développement de certaines Pérovskites oxydes et halogénées.....	9
Figure I.2 :	Les deux représentations de la structure pérovskite cubique.....	10
Figure I.3 :	Arrangement tridimensionnelle des octaèdres BO_6 de la structure pérovskite.....	10
Figure I.4 :	Maille élémentaire de la structure pérovskite de type ABX_3	11
Figure I.5 :	Structure cristalline d' ABX_3 et A_2BX_6	13
Figure I.6 :	Maille conventionnelle de la structure double pérovskite de type $A_2BB'X_6$	14
Figure I.7 :	structure cristalline de double pérovskite Sr_2NiLaO_6	15
Figure I.8 :	Représentation des structures de $Sr_3Ti_2O_7$ et $Sr_4Ti_3O_{10}$	16
Figure I.9 :	Représentations de l'unité cubique (I.2) expliquant la relation trigonométrique des rayons ioniques des A (R_A), B (R_B) et X (R_X) et aboutissant au facteur de tolérance de Goldschmidt.....	19
Figure II.1 :	Schéma de cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham...	35
Figure II.2 :	Différents type des pseudo-potentiels.....	38
Figure II-3 :	Tracé d'un pseudo-potentiel et d'une pseudo-fonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.....	40
Figure II-4 :	Méthode de génération d'un pseudo-potentiel Troullier-Martins.....	45
Figure III.1 :	Structures cristallines de ABX_3 et A_2BX_6	54
Figure III.2 :	Structure cristalline du composé A_2BX_6 en Fm3m cubique. Les vecteurs de réseau et orientation sont affichés. Les octaèdres BX_6 sont ombrés, les boules violettes aux coins représentant les cations halogénures. Les boules vertes représentent les cations du site A.....	54
Figure.III.3 :	La structure cristalline de composé Ba_2ZrO_6 : (a) maille conventionnelle cubique à faces centrée et (b) illustration des positions dans les sites octaédriques.....	56
Figure.III.4 :	Énergie totale par unité de formule des phases ferromagnétiques (FM), non magnétiques (NM) et antiferromagnétiques (AFM) en fonction du volume pour Ba_2ZrO_6	57
Figure.III.5 :	Structure de bande électronique pour le composé Ba_2ZrO_6	62
Figure.III.6 :	Densité d'états (totale et partiels) pour le composé Ba_2ZrO_6 à l'état d'équilibre.....	64

Tables des matières

Remerciements.....	i
Dédicace.....	ii
Résumé.....	iv
Abstract.....	v
ملخص.....	vi
Liste des tableaux.....	vii
Liste des figures.....	viii
INTRODUCTION GENERALE	1
Références.....	3
CHAPITRE I. GENERALITES SUR LES PEROVSKITES	
I.1.Introduction.....	8
I.2.Structure de pérovskite	9
I.3.Types de Pérovskites	11
I.3.1.Les pérovskites simples	11
I.3.2.Les pérovskites complexe.....	12
I.3.3.Les pérovskites doubles.....	12
I.3.4.Les pérovskites dérivées	13
I.3.5.Les pérovskites lacunaires.....	14
I.3.6. Pérovskites en couches	15
I.4.Les familles des pérovskites.....	16
I.5. Stabilité de la structure.....	18
I.6. Facteur de tolérance (Goldschmidt)	18
I.7.Propriétés des pérovskites	20

I.8. Les défauts dans les structures pérovskites	20
I.9. Les applications des pérovskites	21
I.10. Conclusion	21
Références	22

CHAPITRE II. THEORIE ET METHODE DE CALCULS

II.1. Introduction	26
II.2. Equation de Schrödinger	26
II.3. Approximation de Born Oppenheimer(1927)	27
II.4. Approximation de Hartree-Fock	28
II.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	30
II.5.1. Théorème de Hohenberg et Kohn	31
II.5.1. Premier théorème	31
II.5.1. Deuxième théorème	32
II.5.2. L'approche de Kohn et Sham.....	32
II.5.3. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	34
II.5.4. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	35
II.5.5. L'approximation de la densité locale (LDA)	36
II.5.6. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	36
II.6. Méthode de calcul	37
II.6.1. Les pseudo-potentiels.....	37
II.6.2. Pseudo-potential à norme conservée.....	38
II.6.3. Pseudo-potential de Troullier Martin.....	41
II.6.4. Les pseudo-potentiels de Hartwigzen Geodecker Hutter	42
II.7. Description Schématique de construction du pseudo-potential	42

II.7.1. Théorème de Bloch.....	43
II.7.2. Procédure de génération d'un pseudo-potentiel atomique.....	44
II.7.3. Intégration sur la zone de Brillouin et points spéciaux	45
II.7.4. Les ondes planes.....	46
II.7.5. Le code CASTEP	47
II.7.6. Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP	48
II.8. Conclusion.....	49
Références	50

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Détail de calcul	53
III.2. Propriété structurelles	55
III.3. Propriétés élastiques	58
III.4. Propriétés électroniques	61
III.5. Propriétés magnétiques.....	65
Références.....	66
Conclusion.....	67

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

La recherche sur le ferromagnétisme à température ambiante dans les semi-conducteurs a suscité un grand intérêt, principalement en raison des opportunités qu'elle offre dans les domaines des mémoires non volatiles (circuits numériques non volatils), de l'informatique quantique et de la spintronique[1–5]. Le ferromagnétisme dans les semi-conducteurs s'avère être une voie prometteuse en spintronique car il permet le transfert d'électrons polarisés en spin.[6]. Il convient de noter que le ferromagnétisme a été détecté dans une variété de matériaux semi-conducteurs initialement non magnétiques, en introduisant des défauts atomiques et des éléments non magnétiques [7–16]. C'est ce qu'on appelle le ferromagnétisme d⁰[17]. Dans une telle situation, la source de magnétisme diffère de celle des électrons orbitaux partiellement occupés bien connus (4d ou f). D'autre part, la température de Curie a été identifiée comme supérieure à la température ambiante dans des matériaux tels que GaN et ZnO [18], ce qui a donné lieu à plusieurs études expérimentales qui ont consolidé la reconnaissance du ferromagnétisme à température ambiante [19–22]. Par conséquent, plusieurs travaux ont confirmé l'existence du ferromagnétisme dans les matériaux pérovskites [23,24]. Cependant, la présence de composants toxiques et les problèmes de stabilité limitent l'application à grande échelle des pérovskites [25].

Afin de surmonter ces limitations, des études ont été menées sur le ferromagnétisme au sein de différentes pérovskites doubles de type A₂BB'X₆ [26–28]. Une étude antérieure a montré que la pérovskite double semi-métallique Sr₂FeMoO₆ présentait une transition magnétique à une température de 410 K [29]. Récemment, une étude expérimentale sur Pr₂FeCrO₆ a révélé une transition magnétique à 550 K [30,31]. Les caractéristiques magnétiques et thermoélectriques des matériaux à double pérovskite ont été largement explorées théoriquement, notamment dans des composés tels que Ba₂FeMoO₆ et Dy₂CoMnO₆ [32,33].

Une classe de matériaux intéressante dans ce contexte est celle des doubles pérovskites inorganiques sans plomb. Également appelées doubles pérovskites à lacunes ordonnées, de formule générale A₂BX₆ [34]. Ces matériaux sont obtenus en doublant la maille unitaire ABX₃ le long des trois axes cristallographiques et en supprimant chaque cation alternatif du site B. Cette nouvelle catégorie de pérovskites offre une voie intéressante pour la fabrication de matériaux respectueux de l'environnement, préservant leurs propriétés remarquables et présentant une excellente stabilité à la lumière, à l'humidité et à la température [35,36].

Les chercheurs se concentrent actuellement sur des études théoriques des doubles pérovskites à lacunes, afin d'étudier leurs propriétés semi-métalliques et leur ferromagnétisme [35]. De

plus, l'attention se porte sur ces matériaux ferromagnétiques en raison de leur application potentielle dans les dispositifs thermoélectriques [37]. Français Les doubles pérovskites $\text{Rb}_2(\text{Tc},\text{Mo})\text{X}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ont été explorées et se sont révélées être de caractéristique ferromagnétique [38]. Une autre étude théorique sur les doubles pérovskites $\text{Rb}_2(\text{Os}/\text{Ir})\text{Cl}/\text{Br}_6$ a mis en évidence l'influence du spin électronique dans l'induction du ferromagnétisme par l'énergie du champ cristallin [39]. Il est intéressant de noter que ces doubles pérovskites à conductivité thermique extrêmement faible ont la caractéristique de conserver leurs propriétés ferromagnétiques à des températures supérieures à la température ambiante [40,41]. De plus, des analyses magnétiques et de transport ont été effectuées sur $\text{Cs}_2\text{AgFeCl}_6$ où ce matériau illustre des propriétés semi-conductrices ferromagnétiques de type p [42,43]. Une étude très récente rapportée par Huda A. et. al [44] explore les propriétés magnétiques au sein de la double pérovskite à lacunes K_2TcY_6 ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$) et a constaté que ces composés présentent un ferromagnétique semi-conducteur avec des températures de Curie de 545 K et 505 K respectivement. D'autre part, des résultats expérimentaux [45] sur K_2TcY_6 suggèrent qu'un moment magnétique significatif et un ordre de spin ferromagnétique dans des matériaux initialement non magnétiques peuvent être générés par l'atome Tc.

Dans le présent travail, motivés par ces résultats, nous avons étudié des pérovskites doubles ordonnées par lacunes Ba_2ZrO_6 en utilisant des méthodes de pointe basées sur les premiers principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [46]. Le choix du cation du site B comme atome de tungstène (Zr) présente l'avantage d'être non toxique et respectueux de l'environnement, tout en préservant les structures pérovskites. De plus, nous avons envisagé l'utilisation de cations inorganiques (Ba^+) pour le site A. Nous avons commencé par examiner la stabilité structurale de ce matériau, puis ses propriétés électroniques et magnétiques.

Ce mémoire est organisé comme suit : une introduction générale décrivant différents travaux précédant portant sur les double perovskites. Le chapitre I donne un aperçu sur les types de perovskites et leurs applications. Le chapitre II présente la méthodologie de calcul. Le chapitre III expose les résultats et discussions concernant Ba_2ZrO_6 . Finalement, une concluons générale qui résume les résultats de cette recherche et propose des perspectives pour de applications notamment en spintronique.

Références

- [1] Dietl T 2010 A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides *Nature Mater***9** 965–74
- [2] Bhatti S, Sbiaa R, Hirohata A, Ohno H, Fukami S and Piramanayagam S N 2017 Spintronics based random access memory: a review *Materials Today***20** 530–48
- [3] Žutić I, Fabian J and Das Sarma S 2004 Spintronics: Fundamentals and applications *Rev. Mod. Phys.***76** 323–410
- [4] A. Medvedkin G, Takayuki Ishibashi T I, Takao Nishi T N, Koji Hayata K H, Yoichi Hasegawa Y H and Katsuaki Sato K S 2000 Room Temperature Ferromagnetism in Novel Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ *Jpn. J. Appl. Phys.***39** L949
- [5] Sarma S D 2001 Spintronics: A new class of device based on electron spin, rather than on charge, may yield the next generation of microelectronics *American Scientist***89** 516–23
- [6] Ando K 2006 Seeking Room-Temperature Ferromagnetic Semiconductors *Science***312** 1883–5
- [7] Pan H, Yi J B, Shen L, Wu R Q, Yang J H, Lin J Y, Feng Y P, Ding J, Van L H and Yin J H 2007 Room-Temperature Ferromagnetism in Carbon-Doped ZnO *Phys. Rev. Lett.***99** 127201
- [8] Luitel H, Chettri P, Tiwari A and Sanyal D 2019 Experimental and first principle study of room temperature ferromagnetism in carbon-doped rutile TiO₂ *Materials Research Bulletin***110** 13–7
- [9] Luitel H, Chakrabarti M, Sarkar A, Dechoudhury S, Bhowmick D, Naik V and Sanyal D 2018 *Ab-initio* calculation and experimental observation of room temperature ferromagnetism in 50 keV nitrogen implanted rutile TiO₂ *Mater. Res. Express***5** 026104
- [10] Luitel H and Sanyal D 2017 *Ab initio* calculation of magnetic properties in B, Al, C, Si, N, P and As-doped rutile TiO₂ *Int. J. Mod. Phys. B***31** 1750227
- [11] Luitel H, Roy S and Sanyal D 2018 *Ab-initio* calculation of the magnetic properties of P and As doped SnO₂ *Computational Condensed Matter***14** 36–9
- [12] Luitel H and Sanyal D 2019 Ferromagnetism in p-block-element doped ZnO: An *ab-initio* approach *Computational Condensed Matter***19** e00376
- [13] Luitel H, Roy S, Chakrabarti M, Chettri P, Tiwari A, Naik V and Sanyal D 2020 Room-temperature ferromagnetism in boron-doped oxides: a combined first-principle and experimental study *Philosophical Magazine Letters***100** 141–53

- [14] Wang S, Pan L, Song J-J, Mi W, Zou J-J, Wang L and Zhang X 2015 Titanium-Defected Undoped Anatase TiO_2 with p-Type Conductivity, Room-Temperature Ferromagnetism, and Remarkable Photocatalytic Performance *J. Am. Chem. Soc.***137** 2975–83
- [15] Sanyal D, Chakrabarti M, Nath P, Sarkar A, Bhowmick D and Chakrabarti A 2014 Room temperature ferromagnetic ordering in 4 MeV Ar^{5+} irradiated TiO_2 *J. Phys. D: Appl. Phys.***47** 025001
- [16] Luitel H, Sarkar A, Chakrabarti M, Chattopadhyay S, Asokan K and Sanyal D 2016 Positron annihilation lifetime characterization of oxygen ion irradiated rutile TiO_2 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms***379** 215–8
- [17] Venkatesan M, Fitzgerald C B and Coey J M D 2004 Unexpected magnetism in a dielectric oxide *Nature***430** 630–630
- [18] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J and Ferrand D 2000 Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors *Science***287** 1019–22
- [19] Sharma P, Gupta A, Rao K V, Owens F J, Sharma R, Ahuja R, Guillen J M O, Johansson B and Gehring G A 2003 Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO *Nature Mater***2** 673–7
- [20] Kittilstved K R, Norberg N S and Gamelin D R 2005 Chemical Manipulation of High- T C Ferromagnetism in ZnO Diluted Magnetic Semiconductors *Phys. Rev. Lett.***94** 147209
- [21] Sundaresan A, Bhargavi R, Rangarajan N, Siddesh U and Rao C N R 2006 Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides *Phys. Rev. B***74** 161306
- [22] Sanyal D, Chakrabarti M, Roy T K and Chakrabarti A 2007 The origin of ferromagnetism and defect-magnetization correlation in nanocrystalline ZnO *Physics Letters A***371** 482–5
- [23] Coey J M D 2005 ferromagnetism *Solid State Sciences***7** 660–7
- [24] Masrour R, Hlil E K, Hamedoun M, Benyoussef A, Mounkachi O and El Moussaoui H 2014 Electronic and magnetic properties of MnAu nanoparticles *Journal of Magnetism and Magnetic Materials***354** 159–62
- [25] Fang H, Raissa R, Abdu-Aguye M, Adjokatse S, Blake G R, Even J and Loi M A 2015 Photophysics of Organic–Inorganic Hybrid Lead Iodide Perovskite Single Crystals *Adv Funct Materials***25** 2378–85

- [26] Lin H-Z, Hu C-Y, Lee P-H, Yan A Z-Z, Wu W-F, Chen Y-F and Wang Y-K 2019 Half-Metallic Property Induced by Double Exchange Interaction in the Double Perovskite $\text{Bi}_2\text{BB}'\text{O}_6$ (B, B' = 3d Transitional Metal) via First-Principles Calculations *Materials***12** 1844
- [27] Saad H-E M M and Althoyaib S S 2017 Half-metallic and insulating natures in Ru-based ordered double perovskite oxides $\text{Ba}_2\text{X}_{\text{III}}\text{RuVO}_6$ (X = V, Cr) induced by 3d-t_{2g} orbital filling *Materials Chemistry and Physics***190** 230–40
- [28] Hossain A, Bandyopadhyay P and Roy S 2018 An overview of double perovskites $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ with small ions at A site: Synthesis, structure and magnetic properties *Journal of Alloys and Compounds***740** 414–27
- [29] Kobayashi K-I, Kimura T, Sawada H, Terakura K and Tokura Y 1998 Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure *Nature***395** 677–80
- [30] Krockenberger Y, Mogare K, Reehuis M, Tovar M, Jansen M, Vaitheeswaran G, Kanchana V, Bultmark F, Delin A, Wilhelm F, Rogalev A, Winkler A and Alff L 2007 Sr 2 Cr Os O 6 : End point of a spin-polarized metal-insulator transition by 5 d band filling *Phys. Rev. B***75** 020404
- [31] Ravi S 2020 High Curie temperature and room temperature magnetoresistance in $\text{Pr}_2\text{FeCrO}_6$ material for spintronics applications *Materials Letters***278** 128448
- [32] Ramdane O, Labidi M, Masrour R, Labidi S, Ellouze M and Rehamnia R 2023 Study of Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Cubic and Tetragonal $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ *J Supercond Nov Magn***36** 373–87
- [33] Bessimou M and Masrour R 2023 Magnetocaloric effect and magnetic properties of $\text{Dy}_2\text{CoMnO}_6$: Monte Carlo study *Philosophical Magazine***103** 56–66
- [34] Burschka J, Pellet N, Moon S-J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K and Grätzel M 2013 Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells *Nature***499** 316–9
- [35] Maughan A E, Ganose A M, Bordelon M M, Miller E M, Scanlon D O and Neilson J R 2016 Defect Tolerance to Intolerance in the Vacancy-Ordered Double Perovskite Semiconductors Cs_2SnI_6 and Cs_2TeI_6 *J. Am. Chem. Soc.***138** 8453–64
- [36] Chang T, Wei Q, Zeng R, Cao S, Zhao J and Zou B 2021 Efficient Energy Transfer in Te^{4+} -Doped Cs_2ZrCl_6 Vacancy-Ordered Perovskites and Ultrahigh Moisture Stability via A-Site Rb-Alloying Strategy *J. Phys. Chem. Lett.***12** 1829–37

- [37] Faizan M, Khan S H, Murtaza G, Khan A and Laref A 2019 Electronic and magnetic properties of alkali metal chlorides $A_2 MCl_6$ ($A = K, Rb, Cs$; $M = Mn, Mo$): A density functional theory study *Int. J. Mod. Phys. B***33** 1950072
- [38] Mahmood Q 2023 First-principles calculations to investigate role of 4d electrons spin (Mo/Tc) in half metallic ferromagnetism, and thermoelectric characteristics of $Rb_2(Tc, Mo)X_6$ ($X = Cl, Br$) *Ceramics International***49** 25121–9
- [39] Mustafa G M, Hassan M, Aloufi N M, Saba S, Al-Qaisi S, Mahmood Q, Albalawi H, Bouzgarrou S, Somaily H H and Mera A 2022 Half metallic ferroamagnetism, and transport properties of vacancy ordered double perovskites $Rb_2(Os/Ir)X_6$ ($X = Cl, Br$) for spintronic applications *Ceramics International***48** 23460–7
- [40] Ullah R, Ali M A, Murtaza G, Khan A and Mahmood A 2020 Ab initio study for the structural, electronic, magnetic, optical, and thermoelectric properties of $K_2 OsX_6$ ($X = Cl, Br$) compounds *Int J Energy Res***44** 9035–49
- [41] Azmat Ali M, Murtaza G and Laref A 2020 Exploring ferromagnetic half-metallic nature of $Cs_2 NpBr_6$ via spin polarized density functional theory* *Chinese Phys. B***29** 066102
- [42] Radja K, Farah B L, Ibrahim A, Lamia D, Fatima I, Nabil B, Mohamed A, Al-Douri Y and El-Rehim A F A 2022 Investigation of structural, magneto-electronic, elastic, mechanical and thermoelectric properties of novel lead-free halide double perovskite $Cs_2AgFeCl_6$: First-principles calculations *Journal of Physics and Chemistry of Solids***167** 110795
- [43] Gherriche A, Bouhemadou A, Al-Douri Y, Bin-Omran S, Khenata R and Hadi M A 2021 Ab initio exploration of the structural, elastic, electronic and optical properties of a new layered perovskite-type oxyfluoride: $CsSrNb_2O_6F$ *Materials Science in Semiconductor Processing***131** 105890
- [44] Alburaih H A, Nazir S, Noor N A, Laref A and Saad H.-E. M M 2024 Physical properties of vacancy-ordered double perovskites $K_2 TcZ_6$ ($Z = Cl, Br$) for spintronics applications: DFT calculations *RSC Adv.***14** 1822–32
- [45] Elder M, Fergusson J E, Gainsford G J, Hickford J H and Penfold B R 1967 Potassium pentachlorohydroxytechnetate(IV) *J. Chem. Soc., A* 1423
- [46] Kohn W and Sham L J 1965 Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects *Phys. Rev.***140** A1133–8

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES PEROVSKITES

I.1. Introduction

L'intérêt croissant pour les propriétés physiques des matériaux s'inscrit dans une dynamique de recherche de composés innovants, capables de répondre aux exigences du progrès technologique, tout en améliorant le confort humain et en contribuant à l'évolution de la civilisation. Parmi ces matériaux, les composés à structure pérovskite suscitent une attention particulière en raison de leur abondance dans le manteau terrestre et de leurs remarquables propriétés techniques. Leur structure cristalline, généralement exprimée par la formule ABX_3 dans les systèmes ternaires, confère à ces matériaux une grande diversité et richesse de propriétés, en faisant un sujet central des recherches actuelles. Les avancées récentes en modélisation théorique permettent de simuler avec précision leur comportement, d'interpréter les résultats expérimentaux et de mener des expériences numériques, particulièrement utiles dans des contextes où les expérimentations physiques sont complexes, coûteuses ou irréalisables [1].

Historiquement, la pérovskite a été découverte en 1839 par A. Kemmerer dans la mine d'Achmatovsk, située dans l'Oural russe, puis étudiée par le minéralogiste allemand Gustav Rose, qui la nomma en hommage au minéralogiste et homme politique russe Lev Alexeïevitch Perovski (1792–1856). Ce minéral, de formule $CaTiO_3$, possède une structure cubique et se présente sous forme noire ou brun-rouge à aspect métallique. Il est rare et associé au métamorphisme de contact. Depuis 2012, certaines pérovskites ont démontré un fort potentiel dans le domaine photovoltaïque, grâce à leur excellente capacité d'absorption de la lumière solaire ainsi qu'à leur efficacité dans la séparation et la migration des charges [2].

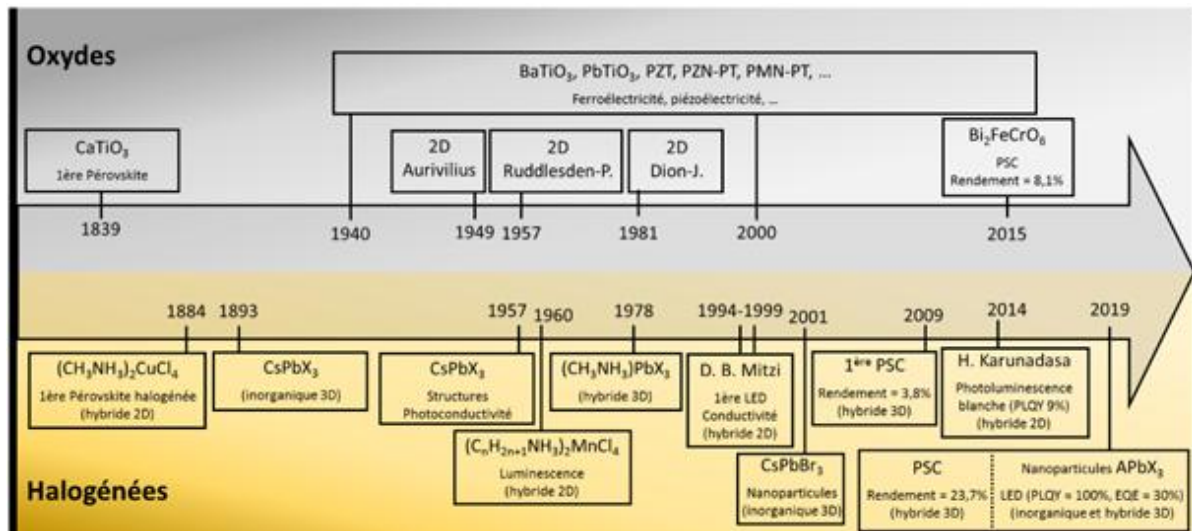


Figure I.1: Chronologie du développement de certaines Pérovskites oxydes et halogénées [3].

I.2. Structure pérovskite

La formule chimique générale des composés à structure pérovskite est ABX_3 , où A et B sont deux cations de rayons ioniques très différents (A étant plus grand que B) et X est un anion (généralement O^{2-} , S^{2-} ou un halogène : F^- , Cl^- , I^-).

L'intérêt porté aux oxydes à structure pérovskite ABX_3 , depuis plus de quatre décennies, réside dans la facilité de modifier la nature des cations A et B présents dans la structure. Cette possibilité de substitution entraîne un changement des propriétés du matériau, ouvrant ainsi la voie à une grande variété de comportements physiques (demi-métallicité, semi-conductivité, conductivité ionique, métallicité et supraconductivité), en fonction de la nature chimique et électronique des deux atomes (A et B) [4].

La pérovskite idéale ABX_3 est décrite dans le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Il s'agit d'une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation B est entouré d'un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par leurs sommets. Le cation A se situe au centre de polyèdres formés de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées [5].

En fonction du choix de l'origine, il existe deux façons de décrire cette structure. Dans la première (Figure I.2.1 (a)), A se trouve à l'origine, à la position 1a (0, 0, 0), et B au centre du cube, à la position 1b (1/2, 1/2, 1/2). Dans la seconde description, A occupe la position 1b

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PEROVSKITES

($1/2, 1/2, 1/2$) et B la position 1a (0, 0, 0). Les atomes d'oxygène se trouvent au centre de chaque face du cube, à la position 3c (0, $1/2, 1/2$) [5].

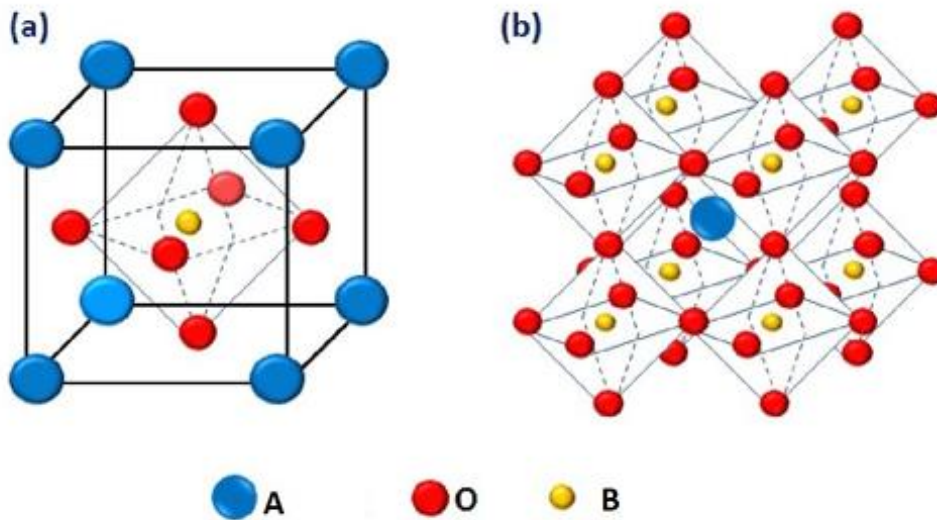


Figure I.2 : Les deux représentations de la structure pérovskite cubique.

Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est un réseau cubique simple, centrosymétrique. Il s'agit d'une structure tridimensionnelle se présentant sous la forme d'un empilement relativement compact, qui interdit presque totalement la formation de compositions interstitielles. Ainsi, il est aisé de la décrire comme un réseau d'octaèdres BO_6 , reliés entre eux par leurs sommets, comme illustré dans la figure I.3 [6].

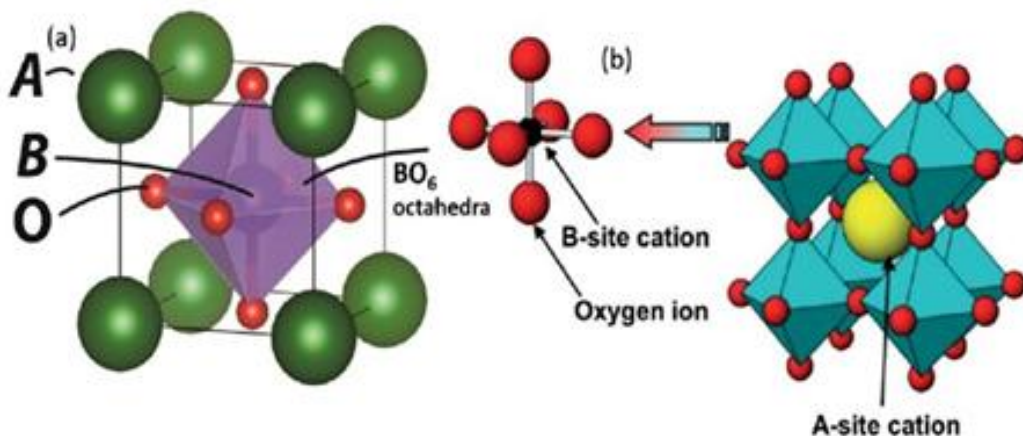


Figure I.3 : Arrangement tridimensionnelle des octaèdres BO_6 de la structure pérovskite.

I.3. Types de Pérovskites

I.3.1. Les pérovskites simples

Le terme « pérovskite » désigne une large famille de composés mixtes ayant pour formule chimique générale ABX_3 . La maille cristalline contient une seule unité de ce type. Dans cette formule, l'élément A est un cation de grand rayon ionique, généralement doté d'un nombre de coordination de 12, comme le calcium (Ca), le baryum (Ba) ou le potassium (K). L'élément B, quant à lui, est un cation plus petit, avec une charge plus élevée et un nombre de coordination de 6, tel que le titane (Ti), le zirconium (Zr) ou le niobium (Nb).

L'élément X est généralement un halogène. La structure idéale de la pérovskite est de type cubique et appartient au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$: les ions A occupent les sommets du cube, l'ion B se situe au centre, et les ions X se trouvent au centre de chaque face du cube (voir figure 1.4).

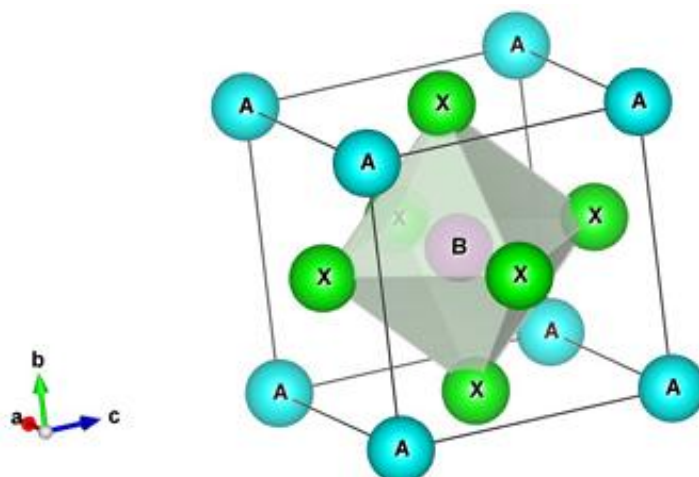


Figure I.4 : Maille élémentaire de la structure pérovskite de type ABX_3 .

Atome	Emplacement	Position
A	(2a)	(0,0,0)
B	(2a)	(0.5,0.5,0.5)
X	(6b)	(0.5,0.5,0)(0.5,0,0.5)(0,0.5,0.5)

Table I.1 : les positions atomiques d'une structure cubique ($Pm\bar{3}m$).

I.3.2. Les pérovskites complexes

Il s'agit ici de pérovskites dont l'un des deux sites cationiques, A ou B, est occupé par deux types d'atomes différents. La répartition des cations sur ces sites peut être soit aléatoire, soit ordonnée. Ces composés peuvent être représentés par des formules du type $AB_xB'_{1-x}X_6$ ou $A_xA'_{1-x}BX_6$.

Parmi les exemples notables, on trouve des matériaux utilisés dans la fabrication des condensateurs comme : $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$, $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ [28].

I.3.3. Les Pérovskites doubles

Les pérovskites doubles, de formule générale $A_2BB'O_6$, sont des composés dérivés de la structure pérovskite simple ABX_3 , obtenus lorsque la moitié des octaèdres BX_6 est remplacée par des octaèdres $B'X_6$ contenant des cations B' appropriés. Dans cette structure, le site A est généralement occupé par un cation de type métal alcalino-terreux ou lanthanide, tandis que les sites B et B' sont occupés par deux métaux de transition différents, chacun étant entouré d'anions oxygène pour former des octaèdres BO_6 et $B'O_6$ connectés entre eux par leurs sommets.

Cette structure cristalline a été identifiée pour la première fois au début des années 1950. La pérovskite double idéale présente une symétrie cubique, avec un paramètre de maille équivalent au double de celui de la pérovskite cubique simple ABX_3 , telle qu'étudiée par Lavât et Baran [8-9]. La différence majeure entre la pérovskite simple et la double réside dans la distribution des métaux de transition aux coins de la maille cristalline : dans la structure simple, un seul métal de transition est présent, tandis que dans la structure double, deux métaux différents alternent selon les trois directions cristallines. Selon l'agencement des octaèdres BO_6 et $B'O_6$ dans le cristal, on peut observer soit un arrangement aléatoire, soit une organisation en couches alternées ($BO_6 / B'O_6 / BO_6$), soit une alternance tridimensionnelle parfaitement ordonnée où chaque octaèdre BO_6 est uniquement entouré d'octaèdres $B'O_6$, et inversement.

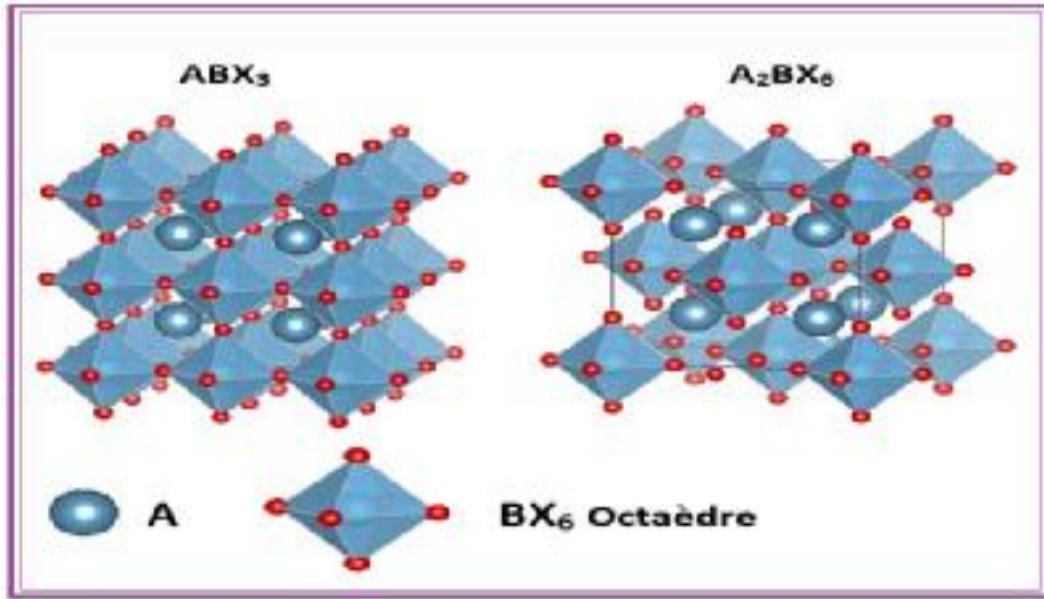


Figure I.5 : Structure cristalline de ABX_3 et A_2BX_6 .

1.3.4. Les pérovskites dérivées

La structure dérivée de la pérovskite fait récemment l'objet de nombreuses recherches en raison de ses propriétés cristallographiques, qui présentent des caractéristiques communes permettant de prédire leur stabilité. Selon Cai et al. [16], les matériaux cubiques de type A_2MX_6 se distinguent principalement par deux paramètres essentiels : le rapport ionique $\tau = R_A/R_X$, ainsi que le facteur octaédrique, défini comme le rapport entre le rayon ionique de l'atome M et celui de l'atome X.

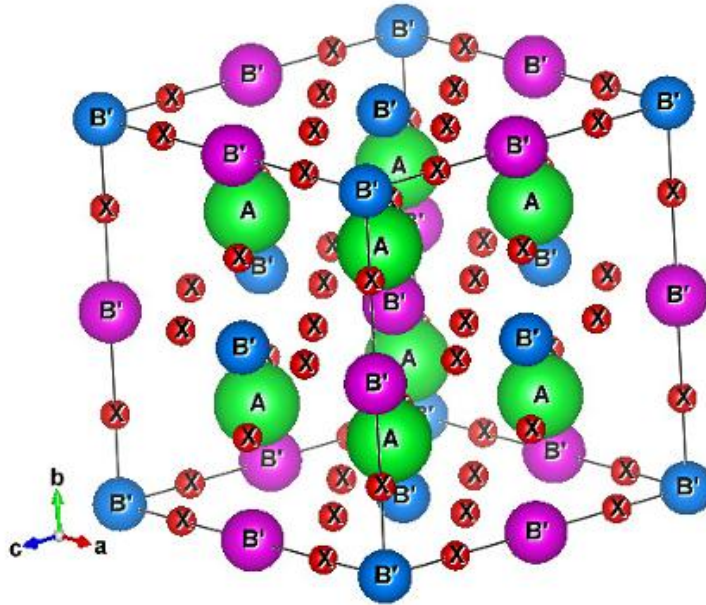


Figure I.6 : Maille conventionnelle de la structure double pérovskite de type $A_2BB'X_6$.

I.3.5. Les Pérovskites lacunaires

Les pérovskites doubles lacunaires constituent une classe particulière de matériaux cristallins dérivés de la structure classique des pérovskites, dont la formule idéale est $A_2B_2X_6$. Dans le cas des pérovskites doubles, cette formule devient $A_2B'B''X_6$, où deux types différents de cations occupent les sites B du réseau cristallin [10]. Cependant, dans une pérovskite double lacunaire, l'un des deux sites cationiques (souvent B'') est partiellement ou totalement vacant, ce qui mène à une formule simplifiée : $A_2B'X_6$, où les sites B'' sont absents [10]. Ces lacunes ne sont pas aléatoires, mais généralement ordonnées de manière périodique, et jouent un rôle essentiel dans la stabilité structurale.

Ce type de structure peut être obtenu par :

- Substitution chimique contrôlée, Conditions spécifiques de synthèse telles que la température, la pression ou une atmosphère réductrice
- Les propriétés physiques résultantes sont souvent uniques : Une mobilité ionique élevée, avantageuse pour les dispositifs électrochimiques. Une modification de la bande interdite, ce qui rend ces matériaux prometteurs pour les cellules solaires [11]. Ainsi que des propriétés

magnétiques ou quantiques exotiques comme la frustration magnétique ou les états quantiques non conventionnels.

. Exemples de pérovskites lacunaires :

- Cs_2SnI_6 : dérivé de la pérovskite CsSnI_3 , mais avec une lacune systématique en ions Sn^{4+} , ce qui stabilise une nouvelle phase avec des propriétés optoélectroniques intéressantes.

Plus généralement, les composés de type A_xBO_6 (avec $x < 1$) illustrent bien ce concept

I.3.6. Pérovskites en couches

Une autre famille de composés à structure pérovskite est celle des pérovskites en couches. Ces matériaux présentent des propriétés variées en fonction de leur composition chimique et de leur organisation cristalline. Selon ces caractéristiques, ils peuvent être utilisés pour leurs propriétés diélectriques, leur conduction ionique ou encore leurs propriétés magnétiques. Ainsi, les pérovskites en couches trouvent des applications dans des domaines très divers.

Parmi ces familles, on distingue les composés correspondant à la formule générale : $\text{A}'(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{n+1})$. Cette formule permet de décrire une série de structures dans laquelle des couches pérovskites $\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_n$ sont intercalées entre des couches d'espèces A' , créant ainsi une structure en feuillets. La variation du paramètre n contrôle l'épaisseur des couches pérovskites et influence les propriétés du matériau. Ces composés sont aussi appelés phases de Ruddlesden–Popper (RP).

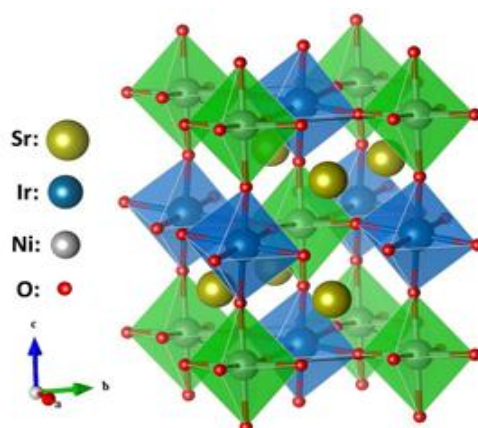


Figure.I.7 : Structure cristalline de double pérovskite $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$.

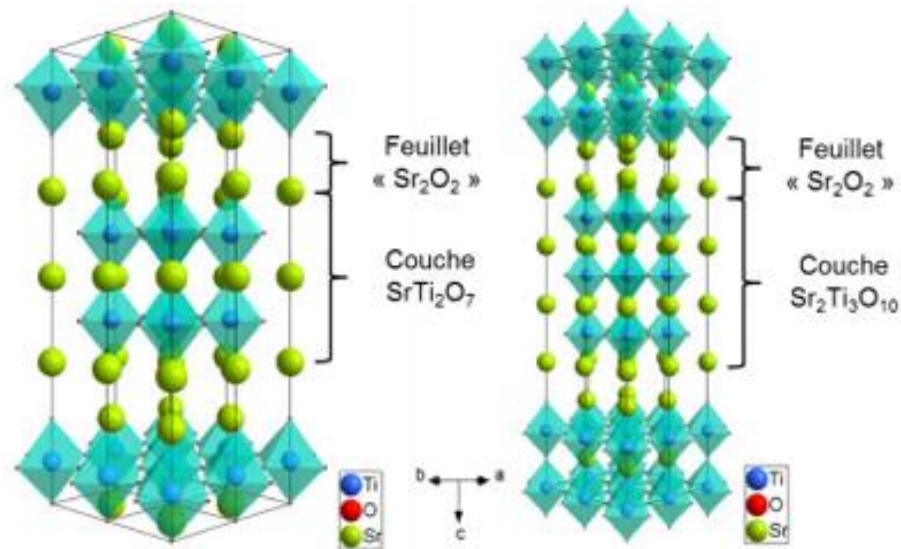


Figure I.8 : Représentation des structures de $Sr_3Ti_2O_7$ et $Sr_4Ti_3O_{10}$.

Cependant, il est aussi possible de représenter ces composés à structure pérovskite en couches sous d'autres formes. Ces différentes représentations traduisent la diversité des structures cristallines que ces matériaux peuvent adopter, en fonction de la valeur de n dans la formule $A'_2(A_{n-1}B_nX_{3n+1})$. Cette formule met en évidence la relation entre les diverses architectures en couches et permet ainsi de classer les composés selon leur organisation. Grâce à cette flexibilité structurale, ces matériaux peuvent répondre à des exigences variées dans de nombreux domaines d'application.

I.4. Les familles des pérovskites

Les composés pérovskites de type ABX_3 se répartissent en deux grandes familles selon la nature de l'élément occupant le site X.

Pérovskites oxydes

Formule générale : ABO_3

- A : Cation de grande taille, généralement un métal alcalin ou alcalino-terreux (par exemple : Ca^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+}).
- B : Cation de plus petite taille, souvent un métal de transition (comme Ti^{4+} , Mn^{3+} , Fe^{3+}).

- O : Anions oxygène (O^{2-}).

Propriétés caractéristiques

- Ferroélectricité : certains composés présentent une polarisation électrique spontanée (exemple : $BaTiO_3$).
- Piézoélectricité : génération de charge électrique sous contrainte mécanique.
- Supraconductivité à haute température : certaines pérovskites comme $YBa_2Cu_3O_7$ sont supraconducteurs.
- Comportements magnétiques complexes : tels que la magnétorésistance géante.
- Exemples de composés pérovskites oxydes : $CaTiO_3$ – $SrTiO_3$ – $LaMnO_3$

Pérovskites halogénées (Pérovskites halides)

Formule générale : ABX_3

- A : un cation organique ou inorganique, tel que $CH_3 NH_3^+$ (méthyl ammonium) ou Cs^+ (césium)
- B : un métal lourd comme Pb^{2+} (plomb) ou Sn^{2+} (étain)
- X : un halogène tel que Cl^- (chlorure), Br^- (bromure) ou I^- (iodure)

Applications principales

- Photovoltaïque : cellules solaires à pérovskites avec un rendement très élevé (>25 %)
- Émetteurs de lumière (LEDs)
- Photodétecteurs

Exemple courant : $CH_3 NH_3 PbI_3$ (iodure de plomb et de méthyl ammonium) Très utilisé dans les nouvelles générations de cellules solaires pour son efficacité remarquable.

Pérovskites hybrides organiques-inorganiques

Ces matériaux sont constitués d'éléments organiques comme $CH_3NH_3^+$ (méthyl ammonium) et d'éléments inorganiques comme PbI_6^{4-} (complexe d'iodure de plomb).

Ils conservent la structure cristalline de type pérovskite, tout en offrant une plus grande flexibilité chimique.

Ces matériaux sont très étudiés en raison de :

- Leur faible coût
- Leur facilité de synthèse
- Leur grande efficacité optoélectronique

Propriétés principales :

- Bonne absorption de la lumière
- Mobilité élevée des porteurs de charge
- Capacité d'autoassemblage en couches minces

I.5. Stabilité de la structure

Dans une structure idéale ou modèle, tous les ions sont en contact direct, ce qui donne un octaèdre BX_6 parfaitement régulier formant un réseau tridimensionnel cubique sans aucune déformation. Toutefois, la symétrie de la structure pérovskite peut être altérée selon la nature des ions présents. En effet, la stabilité de la pérovskite est influencée par le rayon ionique ainsi que par la différence d'électronégativité entre les cations et les anions [12].

I.6. Facteur de tolérance (Goldschmidt)

Le facteur de tolérance, également appelé facteur de Goldschmidt, joue un rôle essentiel dans la stabilité des structures pérovskites. En effet, il est largement reconnu que les dimensions des cations A et B influencent directement la stabilité du réseau cristallin ainsi que l'apparition éventuelle de distorsions au sein de la structure.

Une pérovskite idéale (cubique) est constituée de 8 cations B (aux sommets), 12 ions X (aux bords), et un cation A centré dans la cellule et confiné entre 4 ions X dans le plan $(0,0,\frac{1}{2})$ (Figure. I.8). Le paramètre de réseau cubique peut-être lié au rayon ionique par la relation suivante :

$$a = \sqrt{2}(R_A + R_X) = (R_B + R_X)$$

Où les rayons R_A, R_B et sont les rayons ioniques des A^{m+}, B^{n+}, X^- respectivement.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PEROVSKITES

Les deux équations illustrées dans la Figure I.8 permettent d'introduire le facteur de tolérance, aussi connu sous le nom de facteur de Goldschmidt — considéré comme le père fondateur de la chimie des cristaux. Ce facteur, qui résulte du rapport entre ces deux expressions, est censé être égal à 1 dans une structure pérovskite parfaitement idéale [13] :

$$t = \frac{(R_B + R_X)}{\sqrt{2}(R_A + R_X)}$$

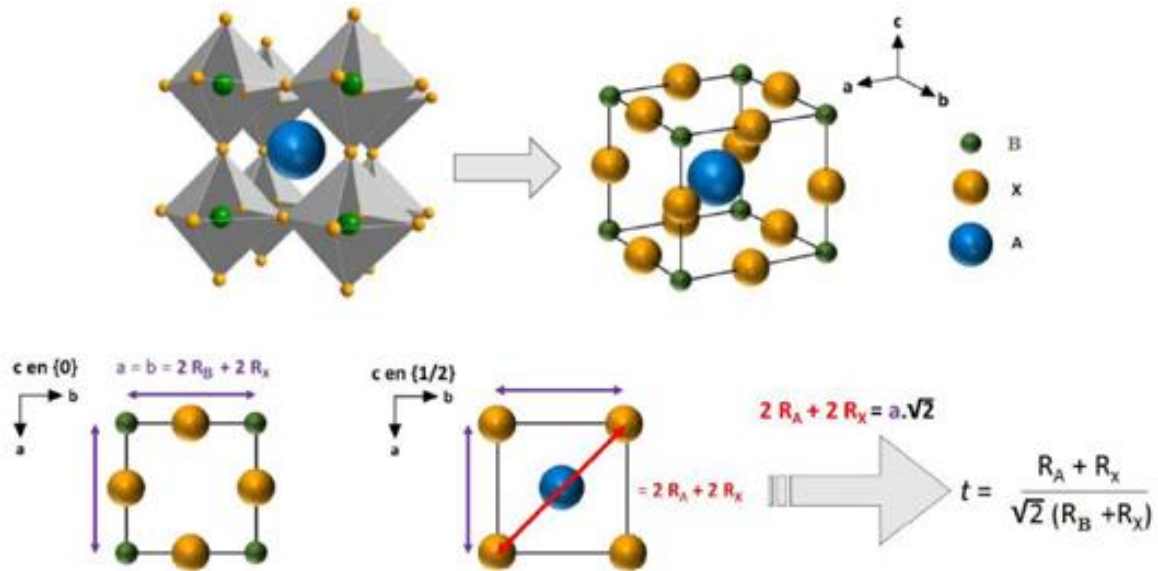


Figure I.9 : Représentations de l'unité cubique (I.2) expliquant la relation trigonométrique des rayons ioniques des A (R_A), B (R_B) et X (R_X) et aboutissant au facteur de tolérance de Goldschmidt.

La valeur du facteur de tolérance influence directement la structure cristalline des pérovskites. Lorsque ce facteur est proche de 1, la structure reste cubique, correspondant à la forme idéale. En revanche, plus cette valeur s'éloigne de 1, plus la structure subit des déformations. Malgré ces variations, la phase pérovskite demeure stable tant que le facteur de tolérance reste compris entre 0,75 et 1,06 [14].

Le tableau I.1. Illustre les différentes structures possibles du cristal, selon la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt.

$t < 0.75$ ilménite	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite			$t > 1.06$ hexagonal
	$0.75 < t < 0.90$	$0.90 < t < 0.95$	$0.95 < t < 1,06$	
	Distorsion orthorhombique	Distorsion rhomboédrique	cubique	

Tableau I.2 : Evolution des structures cristallines en fonction de facteur de tolérance.

I .7. Propriétés des pérovskites

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électro niques et magnétiques dont on cite quelques une :

Supraconductivité : Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide [15].

Piézoélectricité : Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les micro phones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins [16].

Magnétorésistance : Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magné tique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques [15].

Ferroélectricité : La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme BaTiO₃ [17].

I.8.Les défauts dans les structures pérovskites

Il existe plusieurs types de défauts dans les structures de type pérovskite. Parmi eux, la non-stœchiométrie est un défaut ponctuel qui résulte de la présence de lacunes, soit sur les sites cationiques A ou B, soit sur les sites anioniques. Un exemple typique est celui de La

browmillerite, de formule $A_2B_2O_5$, considérée comme une pérovskite déficiente en anions, avec environ un sixième des ions oxygène absents [18].

À l'opposé, certains composés tels que $LaMnO_{3+\lambda}$, $Ba_{1-\lambda}La_{\lambda}TiO_{3+\lambda/2}$ et $EuTiO_{3+\lambda}$ présentent un excès apparent de charge, traduisant une autre forme de déséquilibre dans la structure cristalline.

I.9. Les applications des pérovskites

Les cellules pérovskites ou les soi-disant caméléons chimiques font partie des composés qui ont des propriétés importantes. En 2009, les scientifiques des matériaux ont déjà commencé à prouver le potentiel photovoltaïque élevé des pérovskites. Les cellules photovoltaïques [19] ou les piles à combustibles [20] sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs [21], les appareils à micro-ondes [22], les manomètres et l'électronique ultrarapide [23], piézoélectricité [24], accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) [25]. Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes [26], les colorants non polluants [27] et générateur d'énergie.

I.10. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter la théorie relative aux structures pérovskites. Les premiers paragraphes traitaient de la définition et de l'histoire des pérovskites. Nous avons ensuite pu décrire la théorie liée à la stabilité des composés à structure pérovskite, ainsi que les indicateurs qui permettent de prédire la possibilité d'obtenir cette structure en détaillant le facteur Goldschmidt et les différentes formes de pérovskites qui existent, qu'il s'agisse de structures simples de types ABX_3 ou de structures plus complexes. Une fois les données structurales détaillées, nous nous sommes concentrés sur les propriétés attendues de ces composés.

Références

- [1]. Aicha M, la structure électronique des pérovskites défectives en atome d'oxygène de type MNbO_3 – (M=Ba,Sr):calcul de premiers-principes, thèse de doctorat, Université d'Oran1
- [2] HOUARI Mohammed, «Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes » Thèse de doctorat, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM, 2019.
- [3] Johann Boucle, Christophe Tenailleau, « pérovskites halogénées pour l'électronique », thèse de doctorat, université d'Angers, (2019).
- [4] Dj. Chenine, « Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites », thèse de doctorat, université ABEDLHAMIDIBENBADIS de MOSTAGHANEM, (2019).
- [5] Cristian Perca, « Structure cristalline et magnétique de pérovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (où $\delta = 0$ et 0,5) », thèse doctorat, UNIVERSITÉ PARIS XI UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY, (2007).
- [6] R. Roukos, « Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite cas du système $(1-x)\text{NaO}, 5\text{BiO}, 5\text{TiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ », Thèse de doctorat, Université de Bourgogne/Franche-Comté, France. (2015).
- [7] V. Isupov, "Ferroelectric $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ and $\text{K}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ perovskites and their solid solutions," *Ferroelectrics*, vol. 315, no. 1, pp. 123–147, 2005.
- [8] V. M. Goldschmidt, *Geochemistry*, ed. 2. Oxford Univ. Press, Oxford (1958).
- [9] Lavat, A. E.; Baran, E. J. *Vibrat.*32(2).167-174. (2003).
- [10] Y. Cai, W. Xie, H. Ding, Y. Chen, K. Thirumal, L. H. Wong, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, M. Sherburne, and M. Asta, "Computational study of halide perovskite-derived A_2B_6 inorganic compounds : chemical trends in electronic structure and structural stability," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 18, pp. 7740–7749, 2017.
- [11] Kieslich, G., Sun, S., & Cheetham, A. K. (2015). Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog. *Chemical Science*, 6(6), 3430–3433.

- [12] Vasala, S., & Karppinen, M. (2015). A2B'B''O6 perovskites: A review. *Progress in Solid State Chemistry*, 43(1–2), 1–36.
- [13]. Sabir B, Samira C, Etude générale des méthodes d'élaboration et de caractérisation des oxydes mixtes. Mémoire de Master en chimie des matériaux, université de Jijel, (2020).
- [14] V. M. Goldschmidt, "Geochemische Verteilungsgesetze der Element". *Skrifter Norske Videnskaps, Akkad*, Oslo, (1926).
- [15] J. Goodenough and J. Longo, "Landolt–Bornstein, Group III," in *Magnetic and other properties of oxides and related compounds*. vol. 4, ed: Springer-Verlag New York, 1970.
- [16] HASSENI Rima, «Effet de température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra (2014).
- [17] HASNI Wassila, « Le multiferroïsme dans les pérovskites à base des terres rares : Étude de premier principe », Thèse de Doctorat, Université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbès (2016).
- [18] BENAÏSSA CHERIF Yousef, «Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC3 Etude du premier principe », thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badais de Mostaganem (2018).
- [19] A. Kunioka and Y. Sakai, *Solid-State Electronics*, 8, 961 (1965).
- [20] N. Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 563 (1993)
- [21] H. Bali, and B. Raveau, *Mat. Chem. and Phys.*, 8, 469 (1983).
- [22] G. Demazeau, *J. Développements Technologiques et Scientifiques*, 12, 933 (2009).
- [23] M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier, and C. Schlenker, *J. Chim. Sol.* 47, 113 (1983). [24] R. Von Der et al. *Solides State Communications*, 3, 151 (1979).
- [25] P. Guillaume et al. *Comptes Rendus Chimie*, 12, 731 (2009).
- [26] Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, and B. Delmon, *Powder Technology*, 7, 21 (1973).

[27] J. G. Mc Carty and H. Wise, Catal. Today 8, 231 (1990).

CHAPITRE II

THEORIE ET METHODE DE CALCULS

II.1. Introduction

En science des matériaux, un solide est un ensemble d'atomes, Constitués de particules lourdes les noyaux positivement chargés et de particules légers les électrons négativement chargés. Le problème fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules à l'origine de leurs propriétés, presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le système dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.2. L'équation de Schrödinger

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé, constitué d'un très grand nombre de particules en interaction. Les propriétés physiques de ce système sont obtenues par la mécanique quantique dont la base est résolvante l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

En 1925 le physicien autrichien Erwin Schrödinger [1] proposa une équation très importante dans la mécanique quantique pour étudier les systèmes quantiques, qui s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (I.1)$$

Avec H est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie totale du système et Ψ c'est la fonction d'onde, elle contient toute l'information du système.

D'où on peut écrire L'hamiltonien de tout le système sous la forme suivante :

$$\hat{H}_{total} = \hat{T}_n + \hat{T}_N + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{NN} \quad (I.2)$$

$$\hat{H}_{total} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{I=1}^N \vec{\nabla}_I^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2}\sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (I.3)$$

Avec :

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2 : \text{est l'énergie cinétique d'électrons}$$

$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \vec{\nabla}_I^2$: est l'énergie cinétique des noyaux

$\hat{V}_{Nn} = - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$: est l'énergie potentielle de l'attraction coulombienne entre électron et noyaux

$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: est l'énergie d'interaction entre électrons

$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: est l'énergie potentielle due à la répulsion entre noyaux

$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$: est l'énergie potentielle due à la répulsion entre noyaux

Il est évident pratiquement qu'on ne peut pas obtenir une solution générale de cette équation, sachant que l'équation de Schrödinger est une équation différentielle du deuxième ordre avec un potentiel très complexe de n corps. Ceci rend impossible sa résolution sauf pour les atomes hydrogénoïdes.

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations qui nous aident à simplifier ce problème. la première c'est l'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique).

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer (1927)

L'approximation de Born-Oppenheimer appelée aussi approximation adiabatique [2] est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière, où il est supposé que l'on puisse découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux,

Et cela procédait d'une simple observation que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, ce qui conduit à séparer la dynamique électronique de celle nucléaire, et l'équation électronique est résolue en supposant les noyaux fixes, puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons. La fonction d'onde totale du système s'écrit donc :

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = \Psi_R^{ele}(\vec{r}_i) \Psi^{nuc}(\vec{R}_I) \quad (I.4)$$

$\Psi^{nuc}(\vec{R}_I)$ la fonction d'onde nucléaire

$\Psi_R^{ele}(\vec{r}_i)$ la fonction d'onde électronique

En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle (néglige l'énergie cinétique $\hat{T}_N = 0$) l'énergie d'interaction des noyaux devient constante $\hat{V}_{NN} = cst$.

L'hamiltonien de l'équation (I.3) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_{total} = \hat{T}_n + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} \quad (I.5)$$

$$\hat{H}_{total} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

L'énergie totale est donnée par :

$$E_{tot} = E_{ele} + E_{nuc} \quad (I.6)$$

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction ψ . Mais la solution de l'équation (I.1) reste toujours difficile. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree-Fock.

II.4. Approximation de Hartree-Fock (1930)

Cette approximation est due à Douglas Hartree en 1928 [3], qui consiste à supposer que l'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un seul électron. Dans cette approximation, les électrons sont considérés se déplacer indépendamment les uns des autres, où le terme répulsion interélectroniques de l'hamiltonien est omis.

La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen, d'où l'appellation du champ moyen, c'est-à-dire qu'on ne tient pas compte des interactions entre les électrons et les états de spins mais on considère l'interaction de coulomb d'un potentiel effectif (potentiel de Hartree) agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons [4]. L'hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{H}_{eff}^{(i)} \Psi(\vec{r}_i) = \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{Hartree} + \hat{V}_{ext} \right) \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}_i) \quad (I.7)$$

Le potentiel de Hartree est défini par :

$$\hat{V}_{Hartree}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_j^n \int d\vec{r}_j \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.8)$$

Où $\hat{V}_{ext}$ représente l'interaction attractive entre l'électron et les noyaux. On écrit également la fonction d'onde comme le produit des fonctions d'onde mono électroniques (produit de Hartree) :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (I.9)$$

Malgré les progrès réalisés, seuls nous avons toujours un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. L'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue exactement pour d'un seul électron. Ou l'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de cette équation. Parce qu'il ne satisfait pas au principe de Pauli (les électrons sont des fermions), car il sous une permutation de deux électrons l'antisymétrie n'est pas satisfaite, une des interactions ainsi manquantes est l'échange [5].

En 1930 Fock[6] a montré que les solutions de l'hamiltonien de l'expression (1.7) sont contradictoires avec le principe d'exclusion de Pauli. Ce problème est levé en supposant que la fonction d'onde multiélectronique Ψ peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater à partir de « n » fonctions d'onde mono électroniques Ψ_i [7]. La fonction d'onde total est donc :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (I.10)$$

Si on injecte la nouvelle fonction d'onde, on obtient une nouvelle valeur de l'énergie qui est donnée par :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (I.12)$$

$$\varepsilon_i = \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.13)$$

Avec ε_i est l'énergie mono-électronique.

K_{ij} S'appellent les intégrales d'échange :

$$K_{ij} = \int \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_j^*(\vec{r}_j) \Psi_j(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (I.14)$$

Nous avons les propriétés :

- $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$

- $J_{ij} = K_{ij}$

Pour déterminer les fonctions $\Psi_i(\vec{r})$, on utilise la minimisation de la fonctionnelle d'énergie avec les conditions de normalisation comme contrainte de normalisation des fonctions d'onde :

$$\int \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_j(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (I.15)$$

On résout l'équation de Schrödinger en insérant $\Psi_{HF}(\vec{r})$ sous la forme d'un déterminant de Slater avec un Hamiltonien $\hat{H}$ tel que :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_X(\vec{r})\right)\Psi_{HF}(\vec{r}) = E\Psi_{HF}(\vec{r}) \quad (I.16)$$

Avec $\hat{V}_X(\vec{r})$ est le potentiel d'échange :

$$\hat{V}_X(\vec{r}) = \sum_j^n \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_i)\Psi_j^*(\vec{r}_j)\Psi_j(\vec{r}_i)\Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (I.17)$$

La méthode Hartree-Fock prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existante entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen et s'adressent à des petits systèmes. Ces équations sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Dans Cette méthode, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. L'approximation de Hartree-Fock est assez précise pour décrire les atomes et les molécules, mais moins appropriée pour les solides périodiques. Pour les molécules de tailles plus importantes ou pour les solides, la méthode utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Fonctionnel théorie) s'avère bien plus adaptée.

II.5. Théorie de Fonctionnelle de Densité (DFT)

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) représente l'une des plus performante méthodes pour le calcul des propriétés de la matière, c'est une théorie quantique connue pour sa haute précision dans le calcul des structures électroniques et magnétiques des matériaux.

L'idée est initiée par l'approche de Thomas et Fermi en 1927 [8.9]. Ils ont montré que l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons est une fonction de sa densité électronique. Mais la date de naissance de DFT coïncide avec un manuscrit publié par Hohenberg et Kohn en 1964 dans la revue Physical Review, intitulée « Gaz à électrons inhomogènes », le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et que l'énergie d'un système

électronique peut être exprimé en fonction de la densité, ça signifie remaniement de la matière quantique et sa transformation d'un système multi-particule en un système mono-particule. Ceci permettra de contourner le problème d'une fonction d'onde à N-électrons, il est donc beaucoup plus facile de gérer ce concept mathématique.

Cette méthode présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et en science des matériaux. Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents et ioniques.

II.5.1. Théorème de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [10]. Ces théorèmes sont applicables pour tout système de n particules en interaction dans un potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$.

II.5.1. Premier théorème

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$:

$$E = E[\rho] \quad (I.18)$$

Cela signifie que nous pouvons résoudre l'équation de Schrödinger $\Psi_i(\vec{r})$ et définir toutes les propriétés du système dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ si nous connaissons la densité électronique associée.

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (I.19)$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (I.20)$$

$E[\rho(\vec{r})]$ L'énergie totale

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ Une fonction universelle de la densité électronique

$\hat{T}[\rho(\vec{r})]$ L'énergie cinétique

$\hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})]$ L'énergie d'interaction électron-électron

Le problème qui reste est comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

II.5.1. Deuxième théorème

La réponse à la question précédente à travers un second théorème de Hohenberg et Kohn que nous pouvons énoncer de la façon suivante : Il existe une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ valide pour tout potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$.

Toutes les propriétés d'un système, défini par un potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$, peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (I.21)$$

II.5.2. Approche de Kohn et Sham

Kohn et Sham (KS) ont proposé en 1965 une approche qui consiste à remplacer ce système d'électrons corrélés, impossible à résoudre analytiquement, par un système fictif d'électrons indépendants (de même densité électronique) évoluant dans un potentiel externe effectif.

E_{cin}^{ind} : est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons indépendants.

$$E_{cin}^{ind} [\Psi_i(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla_i^2 \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.22)$$

Où $\Psi_i(\vec{r})$ sont les orbitales de KS.

Puisque $E_{cin}^{ind} [\Psi_i(\vec{r})]$ n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel (définie par l'énergie de corrélation $E_c[\rho(\vec{r})]$ due à l'interaction coulombienne et l'énergie d'échange $E_x[\rho(\vec{r})]$ due au principe d'exclusion de Pauli, en fait pour la $E_{cin}^{ind} [\Psi_i(\vec{r})]$ ont utilisé les orbitales Kohn et Sham, alors que pour la réelle, on utilise la vraie fonction d'onde qui tient compte de tout), Kohn et Sham ont réalisé les transformations suivantes [11]:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})] \quad (I.23)$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})] + E_{cin}^{ind} [\Psi_i(\vec{r})] - E_{cin}^{ind} [\Psi_i(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind} [\Psi_i(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})] + (E_{cin}[\rho(\vec{r})] - E_{cin}^{ind} [\Psi_i(\vec{r})])$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind} [\Psi_i(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind} [\Psi_i(\vec{r})] + E_{nn} [\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind} [\Psi_i(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] + (E_{nn} [\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})])$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind} [\Psi_i(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] + E_X[\rho(\vec{r})]$$

$$\text{Ainsi : } F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind} [\Psi_i(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (I.24)$$

$$\text{Avec :} \quad E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_C[\rho(\vec{r})] + E_X[\rho(\vec{r})] \quad (I.25)$$

Où $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation (exchange correlation, XC)

La fonctionnelle d'énergie totale s'écrit alors :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind} [\Psi_i(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})]$$

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Psi_i^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_i^2 \Psi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.26)$$

Le deuxième terme de l'expression (1.26) correspond au potentiel d'Hartree ($E_H[\rho(\vec{r})]$) définissant l'interaction entre l'électron $\vec{r}_i$ et la densité moyenne du champ électronique en $\vec{r}_j$ (le facteur de correction 1/2 pour éviter le double comptage). Le quatrième terme correspond à la fonctionnelle du potentiel externe en $\vec{r}$.

Le potentiel d'échange-corrélation qui est donné par $\hat{V}_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$ dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité. Cette approche conduit donc à ce qu'on appelle Self-Consistent Field, SCF (ou méthode du champ auto-cohérent). C'est-à-dire, qu'à partir d'une certaine valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes au point où ces différentes valeurs cessent de changer ou presque.

Pour déterminer l'état fondamental du système on résout un système d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham pour un système à n électrons indépendants, plongé dans un potentiel effectif $\hat{V}_{eff}$, tel que :

$$\hat{H}_{KS}\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (I.27)$$

Tel que $\hat{H}_{KS}$ est l'Hamiltonien de Khon-Sham :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r})\right)\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (I.28)$$

Avec :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{eff}$$

$$\text{Où : } \hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r})$$

II.5.3. Résolution des équations de Kohn et Sham

Pour simplifier les calculs, on résoudre les équations de K-S pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. La résolution des équations de Kohn et Sham se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de **la figure (I. 3)**. Où on introduit une certaine densité de départ ρ_0 pour construire un hamiltonien $\hat{H}_{KS1}$, ensuite, nous obtenons une nouvelle valeur de la densité ρ_1 .

Maintenant le ρ_1 est employé de nouveau pour construire $\hat{H}_{KS2}$, qui aboutira à son tour à une densité ρ_2 . A la fin de chaque cycle, on réalise le test de convergence et qui consiste à vérifier si $\rho_n = \rho_{n-1}$ et auquel cas le processus d'itération est arrêté.

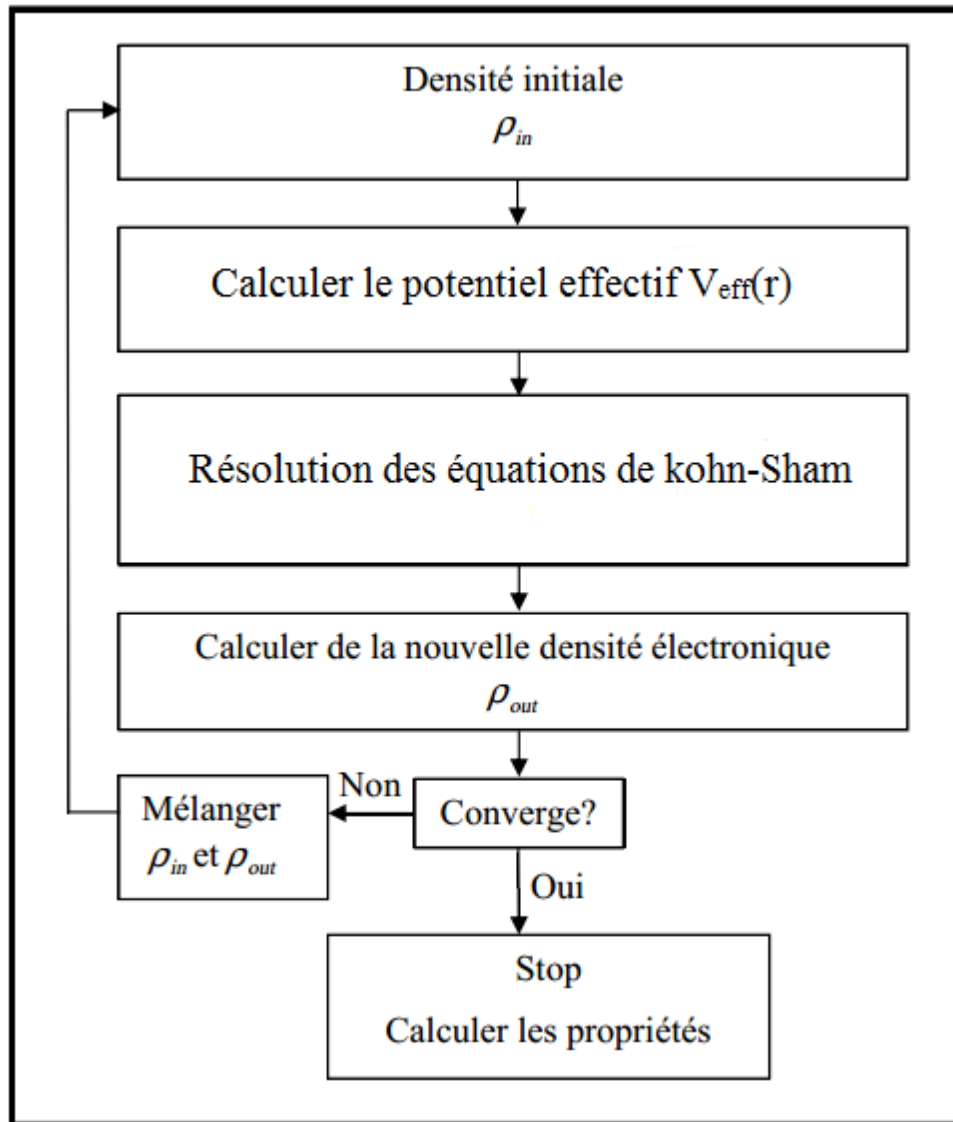


Figure II.1. Schéma de cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

II.5.4. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Pour pouvoir appliquer la DFT, il nous faut maintenant une approximation qui exprime le terme d'échange et de corrélation. L'énergie d'échange et corrélation totale peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}([\rho], r) d\vec{r} \quad (I.29)$$

$\varepsilon_{xc}([\rho], r)$ L'énergie d'échange et de corrélation et qui dépend uniquement de la densité électronique en un point r .

On remarque que l'expression de l'énergie d'échange et corrélation n'est pas encore précisée, on utilise alors des approximations appropriées telles que l'Approximation de la Densité locale (LDA) ou l'Approximation du gradient généralisé (GGA) selon le cas étudié.

II.5.5. Approximation de la densité locale (LDA)

Parmi les approximations les plus importantes pour calculer le terme d'échange et de corrélation l'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation), Ce qui a suggéré Kohn et Sham en 1965 [12.13]. C'est une approximation qui considère la densité fluctue assez lentement où un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I.30)$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$ L'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

L'approximation est raisonnable pour un système avec une densité d'électrons légèrement différente dans l'espace, mais elle ne convient pas pour décrire des systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, la LDA sous-estime en général des paramètres de maille, de l'énergie de gap et des moments orbitaux de spin. En revanche, on peut introduire des approximations alternatives qui expriment différemment et beaucoup mieux l'énergie d'échange et de corrélation.

II.5.6. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation) ou GGA aussi nommée approche semilocale a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA, est une approximation qui prend en compte les variations de la densité c'est-à-dire son gradient dans le but de prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. Où la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit [14.15] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|) d\vec{r} \quad (I.31)$$

L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité que la LDA. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles.

Il existe plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés de solides parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).

II.6.Méthode de calcul

Ces dernières années, plusieurs méthodes de calcul des caractéristiques structurales et électroniques des matériaux à savoir, le paramètre de réseau le module de compressibilité, les structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge...etc, sont utilisées. Parmi ces méthodes, les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales.

II.6.1. Les pseudo-potentiels

Les pseudos potentiels ont été créés en partant du constat que les fonctions d'onde ont des comportements très différents en fonction de la région dans laquelle on les considère, elles présentent des variations très rapides près du noyau, plus loin de celui-ci, par exemple, les fonctions d'onde atomiques 3s, qui doivent être orthogonales aux fonctions d'onde 1s et 2s, ont une partie radiale qui présente deux nœuds. Elles oscillent donc beaucoup près du cœur. Pour bien décrire ces fonctions d'onde un grand nombre d'ondes planes est nécessaire.

Les pseudos potentiels sont utilisés pour contourner ce problème, on sépare les électrons de l'atome en électrons de cœur et en électrons de valence. Les électrons de valence sont les électrons des couches les plus externes qui interviennent dans la liaison chimique, les électrons de cœur sont les électrons des couches internes, plus proche du noyau et donc peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome; ils peuvent être donc considérés comme gelés. On a alors un ion rigide formé du noyau et des électrons de cœur, en interaction avec les électrons de valence.

En plus de cette séparation entre électrons de cœur et de valence l'idée des pseudo potentiels est de construire des potentiels pour les électrons de valence de telle sorte que les pseudo-fonctions d'onde associées varient le moins possible dans la région de cœur. La fonction d'onde non pseudo est appelée fonction d'onde "all électron", pour la distinguer de la pseudo-fonction d'onde.

Les pseudos potentiels ont les caractéristiques suivantes :

- i) Les valeurs propres de l'Hamiltonien construit à partir des pseudopotentiels doivent être les mêmes que les valeurs propres de l'Hamiltonien "all électron" (pour les énergies des états de valence).
- ii) À l'extérieur de la région de cœur, les pseudo-fonctions d'onde coïncident.

Ces pseudo-fonctions (des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupe)

rc) possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les même dérivées logarithmiques) que les fonctions d'onde réelles. On leur demande d'avoir la plus grande transférabilité possible c'est-à-dire qu'ils soient utilisables dans le plus grand nombre possible de systèmes c'est-à-dire dans des environnements thermodynamiques différents.

Il existe trois grands types de pseudopotentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients.

- Les pseudo potentiels à norme conservée introduits par Haman et al. [16].
- Les pseudo potentiels ultra-lisses introduits par Venderbilt et al. [17]
- Les pseudopotentiels "dual-space Gaussian" introduit par Goedecker et al. [18, 19]

Nous avons choisi utiliser les pseudopotentiels à norme conservée pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en oeuvre numérique.

le pseudo potentiel dépend du moment angulaire (pseudo-potential non-local). Ceci est illustré dans la figure (I.2)

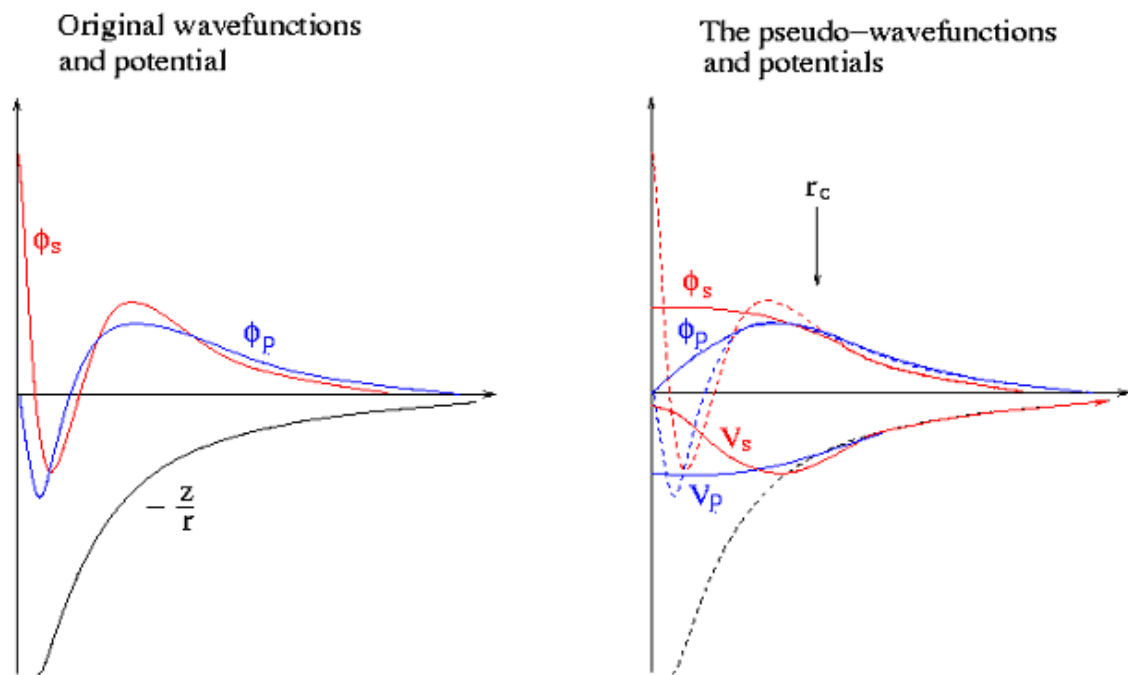


Figure II.2 : Différents type des pseudo-potentiels

II.6.2. Pseudo-potentiel à norme conservée

L'efficacité du pseudo-potentiel a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants :

- ✓ Le pseudo-potentiel doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la pseudo-fonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible
- ✓ Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudo-potentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations, ce qui assure que les résultats dans un solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un seul atome, vont être acceptables.
- ✓ La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

En 1979 Hamann, Schlüter et Chiang (H-S-C) [20] on conduit à une révolution dans ce champ lorsqu'ils ont proposé une méthode d'extraction des pseudo-potentiels à partir des principes de base de calcul pour les atomes. La méthode de H-S-C exige à la base que, pour une configuration particulière de référence, les résultats fournis par la méthode du pseudo-potentiel soient en accord avec ceux du calcul faisant intervenir tous, les électrons, non seulement pour les valeurs propres de valence, mais aussi pour les fonctions d'onde de valence au-delà de la région de cœur, et que la charge contenue dans la région de cœur doit converger identiquement vers la charge réelle dans cette région ; pour cette raison ce type de pseudo-potentiel est dit à norme conservée. Cette dernière condition semble essentielle pour obtenir un pseudo-potentiel de grande qualité.

La famille des pseudo-potentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes :

- 1- Égalité des valeurs propres pseudo (PS : pseudo-potentiel) et réelles (AE : tous les électrons) pour une configuration donnée :

$$\epsilon_{n,l}^{AE} = \epsilon_{n,l}^{PS} \quad (I. 30)$$

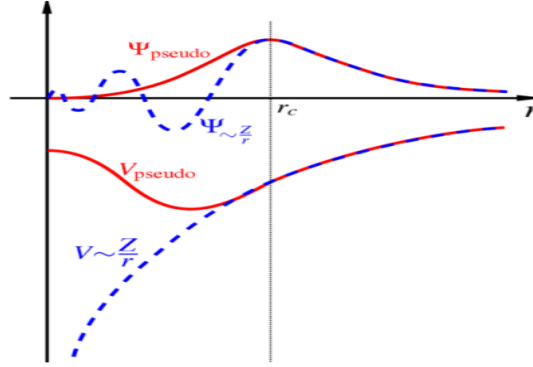
- 2- Les fonctions d'ondes réelles et pseudo sont égales au-delà du rayon de coupure choisir r_c , c-à-d pour $r > r_c$ on a:

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{PS}(r) \quad (I.31)$$

- 3- Les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (conservation de la norme) :

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)| r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{PS}(r)| r^2 dr \quad (I.32)$$

De cette condition découle le fait que les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes réelles et pseudo et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie s'accordent pour $r > r_c$. La figure (II-1) illustre le tracé d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la



fonction d'onde exacte.

Figure II-3 : Tracé d'un pseudo-potentiel et d'une pseudo-fonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte

Une fois la pseudo-fonction d'onde obtenue, le pseudo-potentiel écranté par les électrons de valence $V_{scr,l}^{PC}$ se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{scr,l}^{PS} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2R_1^{PS}(r)} [rR_1^{PS}(r)] \quad (I.33)$$

On rappelle que le pseudo-potentiel est sans singularité sauf à l'origine, ce qui permet d'inverser l'équation de Schrödinger radiale. On obtient alors le pseudo-potentiel ionique en enlevant au pseudo-potentiel écranté l'écrantage des électrons de valence. Cela est fait en soustrayant le potentiel de Hartree $V_H^{PS}(r)$

et d'échange – corrélation $V_{xc}^{RC}(r)$ calculés à partir des pseudo-fonctions d'onde. On obtient un pseudo-potentiel ionique :

$$EV_{ion}^{PS}(\vec{r}) = V_{scr,l}^{PS}(\vec{r}) - V_H^{PS}(\vec{r}) - V_{xc}^{PS}(\vec{r}) \quad (I.34)$$

Chaque composante de moment angulaire de la fonction d'onde verra un potentiel différent dans la région de cœur. On écrit généralement le pseudo-potentiel ionique sous forme d'une partie locale (dépendant de seulement) et en une autre partie non-locale qui prend en compte la dépendance en ∇^2 . On écrit la forme semi-locale du pseudo-potentiel comme suit :

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V_{ion,iocal}^{PS}(\vec{r}) + \sum_1 V_{nonlocal,1}(\vec{r})\hat{P}_1 \quad (I.35)$$

Où $V_{ion,iocal}^{PS}(\vec{r})$ est le pseudo-potentiel local, $V_{nonlocal,1}^{PS}(\vec{r}) = V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) + V_{ion,iocal}^{PS}(\vec{r})$ est le pseudo-potentiel non local pour la composante de moment angulaire l, et est la projection de la composante de l'ème 2 l est le pseudo-potentiel non local pour la composante de moment angulaire l, et est la projection de la composante de l'ème 2 l

II.6.3. Pseudo-potentiel de TroullierMarttin

Troullier et Martins ont proposé un paramétrisation pour des pseudopotentiels à normes conservées. Tout d'abord, ils prolongent la pseudo-fonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme r^l pour les petits r et ne possède pas de nœuds :

$$R_l^{ps}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & \text{si } r \geq r_c \\ r^l \exp(p(r)) & \text{si } r \leq r_c \end{cases} \quad (1.36)$$

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}$$

Les coefficients c_n du polynôme $p(r)$ sont déterminés à partir des conditions suivantes :

- Conservation de la norme à l'intérieur du rayon de coupure :

$$2c_0 - \ln \int_0^{r_c} r^{2l+1} \exp[2p(r) - 2c_0] dr = \ln \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (1.37)$$

- La continuité du pseudo fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées a

$$p(r_c) = \ln \left[\frac{p(r_c)}{l+1} \right] \quad (1.38)$$

$$p'(r_c) = \frac{p'(r_c)}{p(r_c)} - \frac{l(l+1)}{r_c} \quad (1.39)$$

$$p''(r_c) = 2V''_{AE}(r_c) - 2\varepsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_c} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \quad (1.40)$$

$$p'''(r_c) = 2V'''_{AE}(r_c) + \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (1.41)$$

$$p^{(4)}(r_c) = 2V^{(4)}_{AE}(r_c) - \frac{4(l+1)}{r_c^3} p'(r_c) + \frac{4(l+1)}{r_c^2} p''(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'''(r_c) - 2[p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (1.42)$$

-La courbure nulle du pseudo-potentiel écranté à l'origine $V''_{scr,l}(0) = 0$, qui se transforme à la condition $c_2^2 + c_4(2l+5) = 0$ pour obtenir un pseudo-potentiel bien lisse.

Où $p(r) = rR_1^{AE}(r)$ et $V_{AE}(r)$ est le potentiel écranté « tous électrons ». Les dérivées sont par rapport à r .

II.6.4. Les pseudo-potentiels de Hartwigzen Geodecker Hutter

HartwigzenGeodecker Hutter ont introduit des petites modifications sur la forme analytique du pseudo-potentiel de Bachelet-Hamman-schluter. La propriété de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schluter[21] est aussi utilisée dans leur construction [22].

La partie locale du pseudo-potentiel est donnée par :

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[c_1 + c_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_4\left(\frac{r}{r_{cl}}\right)^6 \right] \quad (I.43)$$

Où erf est la fonction erreur et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique, c.-à-d. la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudo-potentiel est donné par :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-1}^{+1} Y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_{i,j}^l p_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (1.44)$$

Où $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques, l est le moment angulaire et les projecteurs $p_i^l(r)$ sont de la forme Gaussiens:

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2}r^{l+2(i-1)} \exp\left(\frac{-r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+1+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(1+\frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (1.45)$$

Γ représente la fonction gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. Une caractéristique spéciale de leur pseudo-potentiel est qu'ils « fitent » leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont elles même construites à partir de ces derniers.

II.7. Description Schématique de construction du pseudo-potentiel

Utiliser un DFT programme :

$$\psi_{\min}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (I.46)$$

Donné

$$\left[-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + V_{ae}(\vec{r}) - \epsilon_{nl} \right] \psi_{nl}^{ae}(\vec{r}) = 0 \quad (I.47)$$

Même pour $r > r_c$ à trouver

$$\left[-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + V_{ps}(\vec{r}) - \epsilon_{nl} \right] \psi_{nl}^{ps}(\vec{r}) = 0 \quad (I.48)$$

On peut écrire le pseudo-potentiel en deux termes, le premier ne dépend que de r , est dit pseudo-potentiel local, et un deuxième terme, comme suit :

$$V_{ps}(\vec{r}) = V_{ion}^{ps}(\vec{r}) = V_{local}(\vec{r}) + \sum_{lm} \Delta V_l(\vec{r}) |l, m\rangle \langle l, m| \quad (I.49)$$

On a donc :

$$\Delta V_l(\vec{r}) = V_{ion,l}(\vec{r}) - V_{local}(\vec{r}) \quad (I.50)$$

II.7.1. Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [26] utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'onde électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$ et d'une fonction $f_i(\vec{r})$ de même périodicité que le cristal :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) f_i(\vec{r}) \quad (I.51)$$

Ou $f_i(\vec{r} + \vec{R}) = f_i(\vec{r})$ est fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs $\vec{G}$ du réseau réciproque du cristal :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (I.52)$$

D'où :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (\text{I.53})$$

Où $\vec{k}$ est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde à un électron φ_i et les valeurs propres correspondantes ε_i . Le vecteur $\vec{k}$ est un vecteur de réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin (BZ), la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie.

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c.-à-d., au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de point $\vec{k}$.

II.7.2. Procédure de génération d'un pseudo-potentiel atomique

La méthode de génération d'un pseudo-potentiel atomique est décrite sur la figure (II-4). À partir d'un élément choisi (numéro atomique, configuration électronique) et d'une forme donnée de la fonction d'échange et de corrélation, on effectue des calculs avec tous les électrons par une procédure self-consistante. On obtient alors les valeurs propres (de tous les électrons AE) de chaque orbitale atomique et on peut choisir celles que l'on va considérer comme des orbitales de valence. Pour une forme paramétrée du pseudo-potentiel ionique (dans notre cas la forme de Troullier Martins) et on gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange-corrélation que dans le calcul AE, on ajuste les paramètres du pseudo-potentiel (principalement les rayons de coupure). A ce niveau, on vérifie par rapport la précision que :

- les pseudo-fonctions d'ondes des états de valences sont bien égales aux fonctions d'onde AE des états de valence au-delà du rayon de coupure choisi.
- les pseudo valeurs propres sont égaux aux valeurs propres AE des états de valence.

Ces deux conditions vérifiées, on obtient un pseudo-potentiel pour l'élément choisi. Il ne reste plus qu'à choisir une partie locale et à le tester.

La méthode du pseudo-potentiel simplifie les calculs en remplaçant l'atome par un pseudo-atome, réduisant ainsi le nombre d'orbitales à calculer et la taille de la base utilisée. Elle permet aussi d'inclure les effets relativistes pour les éléments lourds de manière plus simple.

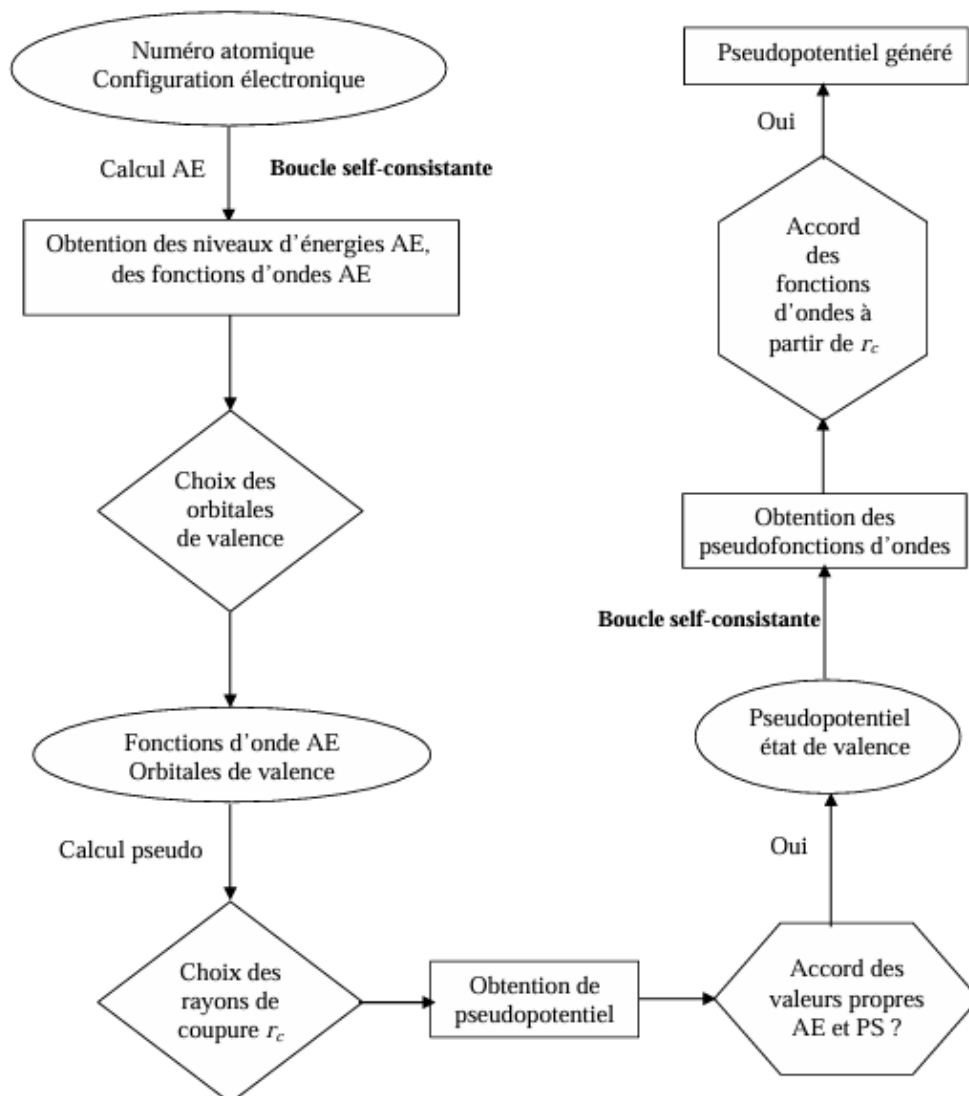


Figure II-4 : Méthode de génération d'un pseudopotentiel Troullier-Martins

II.7.3. Intégration sur la zone de Brillouin et points spéciaux

L'évaluation de plusieurs quantités, comme l'énergie, densité, ... implique une intégration sur la zone de Brillouin on a deux simplifications pour cela.

1. Il faut utiliser suffisamment de points k , surtout dans les zones où la fonction varie rapidement.
2. La symétrie du système permet de simplifier les calculs.

N'importe quelle fonction, qui est périodique dans l'espace réciproque peut être exprimée par des séries de Fourier

$$g(\vec{k}) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \quad (I.53)$$

Où $\vec{R}_n$ sont les vecteurs du réseau direct.

Des points spéciaux sont choisis pour l'intégration des fonctions périodiques, le premier point le plus spécial est le point de Baldereschi[23], où l'intégration se réduit à un point. Son choix est basé sur, il y a toujours quelques points, point de la valeur moyenne, ou la valeur de l'intégrale vaut à la valeur calculée à ce point, et en utilisant la symétrie de cristal on peut avoir approximativement ces points, les coordonnées de point de la valeur moyenne pour un système cubique sont trouvées d'avoir les valeurs suivantes, cubique simple $\frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, cubique à faces centrées $\frac{2\pi}{a} (0.6223, 0.6223, 1/2)$. Chadi et Cohn [24] ont généralisé cette idée et ont donné des équations pour 'les meilleurs' ensembles de points. La méthode générale proposée par Monk horst et Pack [25] et maintenant la plus utilisée puisqu'elle donne des ensembles uniformes de points déterminés par une formule simple valide quel que soit le cristal, qui est la suivante, pour un système trois dimensions

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{G} \quad (I.54)$$

Où $\vec{G}$ sont les vecteurs de réseau réciproque, $n_i = 1, 2, \dots, N_i$

La relation précédente permet de sélectionner k points uniformément répartis dans la zone de Brillouin. Ces k sont ensuite divisés en un certain nombre de groupes. Chaque groupe contient un nombre bien déterminé de points k reliés par les opérations de symétrie du groupe ponctuel considéré. Un seul point k représentatif est choisi de chaque groupe pour contribuer dans le calcul des valeurs moyennes à travers la zone de Brillouin. On associe à chaque point k_j un facteur de pondération qui traduit le poids avec lequel le groupe qui est représenté par ce point k_j entre dans le calcul, pour plus de détails voir [26].

II.7.4. Les ondes planes

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point k peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $C_{i,k+\vec{G}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [27]. En conséquence, la base d'ondes plane peut-être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "ecut-off énergie" E_{ecut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix d' E_{ecut} détermine le degré d'exactitude du calcul.

La méthode de Kohn-Sham présente deux problèmes majeurs pour les gros atomes

1. Les calculs deviennent très lents à cause de l'augmentation du nombre d'électrons à traiter.
2. L'orthogonalité des orbitales augmente l'énergie cinétique maximale, rendant les calculs pour des éléments lourds ou des métaux de transition très coûteux.

Pour résoudre ces problèmes, on utilise :

- *L'approximation du cœur gelé* : les électrons internes (cœur) sont considérés comme fixes, ce qui réduit le nombre d'électrons à traiter.
- *Les pseudo-potentiels* : ils simplifient les interactions entre électrons et noyaux, permettant de réduire l'énergie cinétique et d'optimiser les calculs.

II.7.5. Le code CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [28] est défini comme un programme à utiliser la Théorie de la densité fonctionnelle, car ce symbole fournit des concepts sur les énergies Agrégats, forces et pressions appliqués aux spectres optiques, en plus de ce calcul Géométrie optimale, système atomique, structures de gamme, nous pouvons également faire des simulations de dynamique moléculaire (MD). Ce programme a été initialement élargi par le professeur M.C Payne [29], et dans Fortran 90, il a été reformulé à travers un groupe.

CASTEP est un logiciel de simulation développé par Accélères, utilisant la mécanique quantique et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer l'énergie de l'état fondamental des matériaux. Il applique des techniques comme les ondes planes (PW) et les potentiels de pseudo-période (PP) pour étudier les propriétés atomiques et électroniques de matériaux tels que les zéolites, minerais, céramiques et semi-conducteurs.

Les pseudo-potentiels et d'ondes planes (PP-PW) est la technique utilisée par CASTEP pour la résolution de l'équation Kohn-Shan, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA ; Local Density Approximation) [30] et l'approximation généralisée de gradient (GGA ; Generalized Gradient Approximation) [31, 32, 33] pour la description de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation.

Ce code est utilisé pour simuler l'énergie totale d'un système en appliquant une intégration spéciale des *k-points* dans la première zone de Brillouin, avec une base *d'ondes planes* pour l'expansion des fonctions d'ondes. Cela permet d'étudier les propriétés électroniques et structurales des matériaux.

En ce qui concerne *l'optimisation de la géométrie* avec CASTEP, ce processus permet de raffiner la géométrie d'une structure, afin de déterminer une configuration stable, comme une structure cristalline ou un polymorphe stable. L'optimisation se fait par un *processus itératif*, où les *coordonnées des atomes* et les *paramètres de la cellule* sont ajustés progressivement pour minimiser l'énergie totale du système. Cette procédure permet d'obtenir la configuration la plus stable possible en termes d'énergie.

II.7.6. Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP

Les algorithmes SCF (Self-Consistent Field) dans CASTEP sont des méthodes numériques utilisées pour résoudre les équations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et déterminer l'état fondamental électronique d'un système.

Il existe deux types d'algorithmes :

Un algorithme rapide mais non variationnel, qui peut présenter des instabilités de convergence.

Un algorithme variationnel basé sur la DFT, garantissant une convergence plus stable mais plus lente, en particulier en présence de bandes vides.

Le choix entre ces méthodes dépend des performances de convergence pour un système donné.

Conclusion

Nous avons débuté ce chapitre par les constituants des solides (les ions et les électrons), les paramètres fondamentaux de mécanique quantique, le problème théorique fondamental de la physique des solides et aussi la compréhension de l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs multiples propriétés ; la base fondamentale de cette méthodologie est la résolution de l'équation de Schrödinger à l'aide de diverses méthodes de résolution approchées.

Ce chapitre aussi constitue une introduction aux principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il donne un aperçu des diverses implémentations utilisées (LDA, LSDA, GGA) pour traiter le potentiel d'échange – corrélation, de même ce chapitre inclut également la présentation des différents concepts théoriques relatifs aux approches connues sous le nom d'analyse topologique, comme le développement de bases linéarisées (APW, LAPW et FP-LAPW).

Le chapitre suivant sera consacré à la présentation du composé étudié de type double pérovskite lacunaire Ba_2ZrO_6 ainsi que les résultats de simulations trouvés.

Références

- [01] Schrodinger E, Quantisierung, Ann. D. Physik 79 (1926) 361-376.
- [02] Born M, Oppenheimer J R, Ann. d. Physik. 84 (1927) 457-484.
- [03] .C.J.Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [04] Hartree D R, Proc. Camb. Phil. Soc 24 (1928) 89-110.
- [05] Charles Kittel, Physique de l'Etat Solide 7e ed, Dunod (1998).
- [06] Samir Matar, Approches Monoélectroniques, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [07] Fock V, Z. Phys. 61 (1930) 126-148.
- [08] Thomas L H, Proc. Cambridge, Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [09] Fermi E, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [10] Hohenberg P and Kohn W, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871
- [11] Cottenier S, "Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction" (K.U. Leuven, Belgium, (2002)), ISBN: 90-807215-1-4.
- [12] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
- [13] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B 54 (1996) 5326.
- [14] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J.Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [15] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77, 3865 (1996).
- [16] D. R. Hamman, M. Shülter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [17] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [18] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 1703 (1996).
- [19] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).
- [20] S. BENYETTOU, université de Mohamed Khider de Biskra, 2016.
- [21] G. B. Bachelet, Hamman and M. L. Schluter, Phys. Rev. B 26, p 4199 (1982).

- [22] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev. B. 58, 3641 (1998).
- [23] F. Bloch, Z. Phys. 59, 208 (1929).
- [24] Balderchie, J. B. Mann, T. M. Wilson, J. H. Wood, Phys. Rev. 184 (1969) 672
- [25] D. J. Chadi, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 8 (1973) 4747.
- [26] H. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5189
- [27] A. Bechiri, thèse de doctorat d'état, Université Mentouri- Constantine, (2006).
- [28] A. Zaoui and F. Elhadj Hassan, J. Phys, Condens-Matter. 18 (2006) 3647.
- [29] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, J. Phys. Condens. Matter, 14, 2717-2743.
- [30] M. C. Payne, M. C. Teter, M. P. Allan, D. C. Arias, T. A. Joannopoulos, J. D, (1992). Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients, Rev. Mod. Phys, 64, 1045-1097.
- [31] D. M. Ceperley, B. J. Alder, (1980). Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett., 45 ,566-569.
- [32] J. P. Perdew, Y. Wang, (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy, Phys. Rev., B 45 ,13244-13249.
- [33] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, (1996). Phys. Rev. Lett. 77- 3865.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), appliquée dans le cadre de la méthode des pseudo-potentiels, constitue un outil pertinent et efficace pour l'analyse des propriétés physiques des matériaux cristallins. Dans le cadre de notre étude, nous avons exploré les propriétés structurales, élastiques et électroniques d'une pérovskite double inorganique de type A_2BX_6 , à savoir le composé Ba_2ZrO_6 , en utilisant des calculs fondés sur la méthode pseudo-potentiels basée sur la DFT [1].

Pour cette analyse, le potentiel d'échange-corrélation utilisé est celui de type GGA-WC [2]. Les calculs ont été réalisés à l'aide du code CASTEP [3], reconnu pour sa robustesse et sa précision dans la résolution des équations de Kohn-Sham. Étant donné la rareté des études consacrées à ce type de matériaux, notre approche théorique vise à apporter un éclairage complémentaire permettant d'interpréter les résultats expérimentaux existants.

III.1. Détails de Calcul

Trois structures cristallines peuvent être observées pour les composés A_2BX_6 , structure cubique structure tétragonale et structure tétragonale centrée [4]. Pour notre étude, nous nous intéressons à la structure du cube. Les matériaux A_2BX_6 se cristallisent dans la structure cubique à face centrée, de types, dont le groupe d'espace numéro 225 (Fm3m). La maille conventionnelle contient 36 atomes qui fait quatre mailles élémentaires de 9 atomes ($Z=4$). Les positions atomiques des structures cubiques à face centrée des composés A_2BX_6 sont présentées dans le tableau III.1.

L'atome	La position	X	Y	Z
A	(8c)	0.25	0.25	0.25
B	(4a)	0	0	0
X	(24e)	0	0	0.25

Table III.1. Positions atomiques des structures cubiques à face centrée des composés A_2BX_6 .

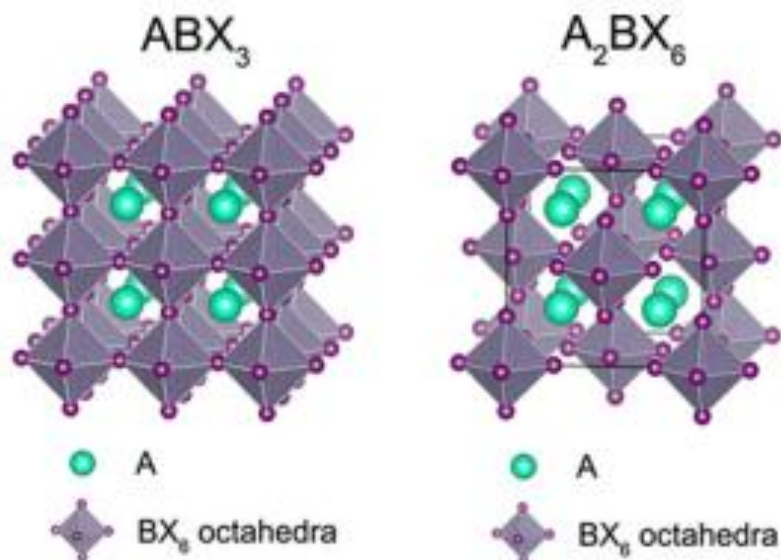


Figure III.1. Structures cristallines de ABX_3 et A_2BX_6

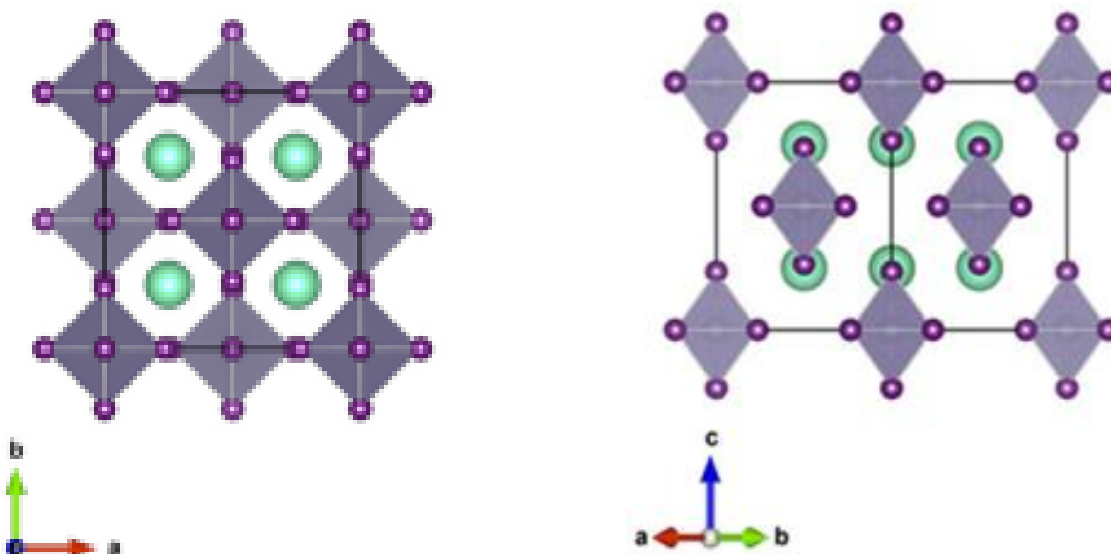


Figure III.2. Structure cristalline du composé A_2BX_6 en $Fm\bar{3}m$ cubique. Les vecteurs de réseau et orientation sont affichés. Les octaèdres BX_6 sont ombrés, les boules violettes aux coins représentant les cations halogénures. Les boules vertes représentent les cations du site A.

Dans cette étude, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et élastiques de composé Ba_2ZrO_6 en utilisant la théorie de la DFT qui est implémenté dans le code CASTEP. Nous avons également utilisé l'approximation de gradient généralisée (GGA-WC) a été utilisé pour calculer les propriétés structurales, électroniques et élastiques de composé Ba_2ZrO_6 .

Après avoir fait les tests de convergence on choisit les paramètres suivants.

$E_{\text{cut}} = 50$ Ry et K-points ($k \times k \times k$) = $8 \times 8 \times 8$ mesh.

Voici les configurations électroniques des éléments demandés : : Ba (Baryum), Zr (Zirconium), O (Oxygène)

1- Ba (Baryum, $Z = 56$)

Le zirconium est un métal de transition, situé dans la 5^{ème} période et le groupe 4.

Configuration électronique complète : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$

2- Zr (Zirconium, $Z = 40$)

Le zirconium est un métal de transition, situé dans la 5^e période et le groupe 4.

Configuration électronique complète : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$

3- O (Oxygène, $Z = 8$)

L'oxygène est un non-métal, très électronégatif.

Configuration électronique complète : $1s^2 2s^2 2p^4$

III.2. Propriétés structurales

Les pérovskites doubles inorganiques de type A_2BX_6 sont une sous-classe des matériaux de type pérovskite, qui présentent une structure cristalline particulière et des propriétés physico-chimiques intéressantes, notamment dans les domaines de l'optoélectronique, des cellules solaires, et des matériaux ferroélectriques. La formule A_2BX_6 dérive de la structure des pérovskites traditionnelles ABX_3 , mais dans ce cas : A est un cation monovalent (souvent un alcalin comme Cs^+), B est un cation tétravalent (comme Sn^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} ...), X est un anion halogène (Cl^- , Br^- , I^-) [05].

En fonction de paramètres optimisés, nous entamerons l'étude de la stabilité du notre matériaux en fonction des phases ferromagnétique, antiferromagnétiques et non magnétiques.

Nous poursuivons, dans la phase où notre matériau serait stable, notre étude par l'examen des propriétés électroniques et élastiques de ce composé.

À température ambiante, la double pérovskite inorganique Ba_2ZrO_6 cristallise dans la structure cristalline cubique à faces centrées avec le groupe spatial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (N°225). L'atome Ba occupe les positions de Wyckoff 8c avec les coordonnées (0.25, 0.25, 0.25), tandis que l'atome Zr se trouve aux positions de Wyckoff 4a avec les coordonnées (0, 0, 0), et l'atome O se trouve à la position de Wyckoff 24e avec les coordonnées (0, 0, 25). Dans cette structure, l'atome Ba est entouré de 12 atomes O et se trouve entre les octaèdres ZrO_6 , tandis que les atomes Zr sont situés aux sommets et aux positions face centrée des octaèdres ZrO_6 . La figure III.3 illustre la structure cristalline du composé Ba_2ZrO_6 .

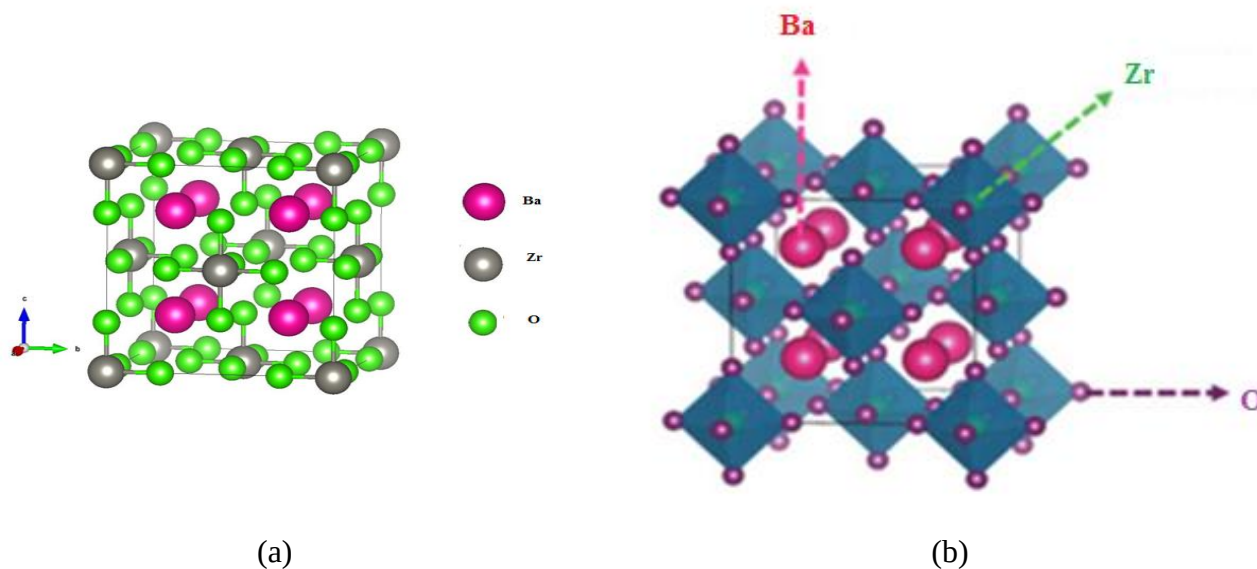


Figure.III.3. La structure cristalline de composé Ba_2ZrO_6 : (a) maille conventionnelle cubique à faces centrée et (b) illustration des positions dans les sites octaédriques

Pour évaluer les propriétés structurales importantes et avant de calculer les propriétés de double pérovskite inorganique une optimisation structurale a été réalisée pour déterminer la structure la plus stable sur le plan énergétique parmi trois phases magnétiques différentes : non magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique. L'optimisation structurale a été réalisée en calculant la variation de l'énergie totale en fonction du volume cellulaire unitaire et en ajustant les courbes

obtenues à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [6]. Où E_0 , V_0 , B et B' sont l'énergie totale d'équilibre, le volume d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée partielle par rapport à la pression.

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B}{16} \left[\left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^3 B' + \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^2 \left(6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right) \right] \quad (\text{III-1})$$

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.4, qui montre que la phase ferromagnétique est la plus stable pour notre composé. Le tableau III.2 résume les paramètres structuraux d'équilibre, y compris les constantes de réseau (a), en accord raisonnable avec les constantes expérimentales, les volumes d'équilibre (V), le module de masse (B) et ses dérivés de pression (B'). Les positions atomiques optimales (x , y , z) dans la phase étudiée de notre composé sont également indiquées dans le tableau III.2.

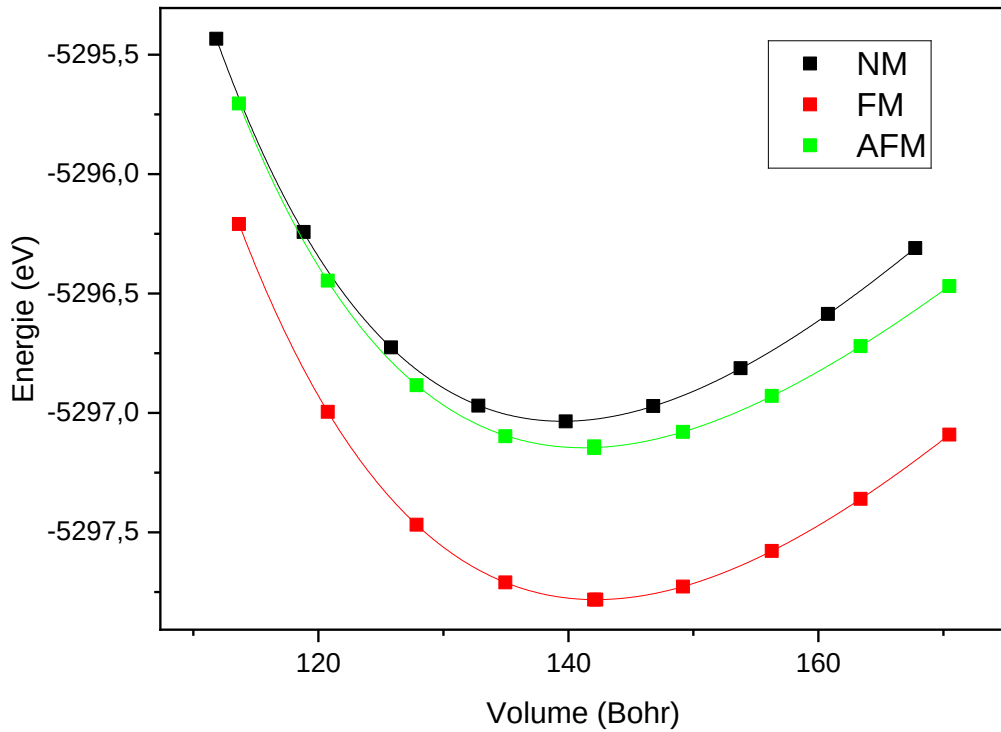


Figure.III.4. Énergie totale par unité de formule des phases ferromagnétiques (FM), non magnétiques (NM) et antiferromagnétiques (AFM) en fonction du volume pour Ba_2ZrO_6 .

Phase	a_0	B	B'	E_{min}
FM	5.18664	59,34994	5,14128	-5297,7819
AFM	5.21940	56,35683	4,96221	-5297,146
NM	5.20753	53,72851	5,48201	-597,03492

Table III.2. Paramètres de réseau calculés à l'équilibre $a_0(\text{\AA})$, le module de compressibilité B_0 (en GPa), leurs dérivées B'_0 par rapport à la pression énergies et totales minimales E_0 (en Ry), pour Ba_2ZrO_6

III.3. Propriétés élastiques

Le code *CASTEP* permet la détermination des constantes élastiques qui caractérisent les propriétés mécaniques des cristaux sous déformation élémentaire, pour un réseau cubique simple, il n'y a que trois composantes indépendantes du tenseur constant élastique, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Il a été trouvé, comme on l'a présenté dans le tableau.III.3, que Cs_2CrF_6 satisfait aux conditions de Born bien connues pour les cubiques mécaniquement stables [7-8] :

$$C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ and } C_{44} > 0 \quad (\text{III-2})$$

Par conséquent, le composé CS_2CrF_6 est mécaniquement stable, comme le montre le tableau.III.3, A partir des valeurs obtenues des modules élastiques, on peut également estimer les valeurs de la température de Debye θ pour la structure de double pérovskite inorganique, en utilisant l'expression bien connue :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{2/3} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-2/3} \quad (\text{III-3})$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, M est la masse molaire, n est le nombre total d'atomes par unité de formule, ρ est la densité, h et k sont les constantes de Planck et Boltzmann, v_l et v_t sont les valeurs moyennes des vitesses longitudinale et transversale de son, défini par : $v_l = \sqrt{(3B + 4G)/3\rho}$ et $v_t = \sqrt{G/\rho}$. Pour obtenir les valeurs moyennes des vitesses du son, il est nécessaire de calculer les valeurs moyennes des modules élastiques B et G . Ces valeurs

moyennes caractérisent les matériaux polycristallins dans lesquels l'anisotropie est moyennée en raison de l'orientation aléatoire des grains monocristallins individuels. Par la moyenne, le module de masse B a été déterminé par la formule [9] :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III-4})$$

Le module de cisaillement G est exprimé par :

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III-5})$$

Et le paramètre d'anisotropie (A) est défini comme :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III-6})$$

Le reste des constantes élastiques du matériau polycristallin (module d'Young E , coefficient de Poisson ν) ont été estimées à partir des grandeurs G et B selon les relations suivantes pour les milieux isotropes :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III-7})$$

Une caractéristique importante de l'élasticité d'un matériau est le coefficient de Poisson ν , qui est le rapport de la quantité de compression transversale à l'allongement dans le cas de la traction pure, il s'exprime par :

$$\nu = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{E}{3B}\right) \quad (\text{III-8})$$

Selon la théorie classique de l'élasticité, la valeur théoriquement étayée du coefficient de Poisson se situe dans la plage $-1,0 < \nu < 0,5$ [10]. La limite supérieure correspond à un matériau incompressible, dont le volume est conservé lors de la déformation, tandis que la forme change sensiblement. La limite inférieure correspond à un matériau dont la forme géométrique est conservée lors de la déformation, mais dont le volume change. Les calculs des propriétés élastiques ont été effectués pour les paramètres de réseau d'équilibre et obtenus en minimisant l'énergie totale pour chaque matériau considéré. Selon le célèbre Pugh S.F. critère [11], un système est ductile si le $B/G > 1.75$.

Ensuite, selon nos calculs, d'après les résultats obtenus, notre composé stable peut être classé comme un matériau ductile, ce qui est en accord avec les critères mécaniques généralement admis. Cette classification est également confirmée par les données présentées dans le tableau III.3, qui illustrent clairement les paramètres de ductilité du matériau étudié.

Il est bien établi que, pour les cristaux à liaisons covalentes, le coefficient de Poisson est généralement faible, de l'ordre de $\nu \approx 0,1$. Dans le cas de notre matériau, la valeur obtenue pour ν est de 0,29, ce qui indique une contribution covalente relativement modeste aux interactions interatomiques globales. Cette valeur suggère que le caractère covalent prédomine davantage dans le cristal le plus fragile de la série, à savoir Ba_2ZrO_6 .

Le module de compressibilité B exprimé en GPa représente la capacité du matériau à résister à une compression uniforme ; ainsi, plus la valeur de B est élevée, plus le matériau est difficilement compressible. En parallèle, le module de cisaillement G (en GPa) traduit la rigidité du matériau face aux déformations de forme (cisaillement) ; une valeur élevée de G indique une plus grande résistance à la déformation par glissement. Le rapport B/G constitue un critère fondamental pour distinguer le comportement mécanique du matériau. Dans notre cas, le rapport $B/G=18.105$, ce qui indique clairement que le composé Ba_2ZrO_6 présente un caractère ductile.

Pour la structure cubique, le facteur d'anisotropie (A) peut être utilisé pour estimer l'isotropie mécanique, pour un matériau isotrope, $A=0.946$. La valeur obtenue de A montrée que Ba_2ZrO_6 est un composé anisotropie.

C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	E	G	B/G	A	ν	θ
62.157	51.988	2.148	55.377	9.009	3.058	18.105	0.946	0.472	100.998

Table. III.3. Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), module de compressibilité B , modules de Young E (GPa), modules de cisaillement G (en GPa), B/G , le facteurs d'anisotropie (A) et coefficient de Poisson ν , température de Debye θ (en K) de Ba_2ZrO_6 .

III.4. Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques, nous permet d'analyser et de comprendre la nature de liaison entre les différents atomes du système, évaluer les structures des bandes des composés en calculant leur énergie de gap [12] et elle est essentielle pour l'étude des transitions optiques et les photoémissions ainsi la réalisation des dispositifs en optoélectronique.

La structure de bande polarisée en spin de notre composé, dans la gamme d'énergie de [-15 eV, 15 eV] et le long des directions de haute symétrie (W-L- Γ -X-W-K) dans la zone de Brillouin est représentée sur la figure.III.5, les densités d'états DOS est également présentée sur la figure.III.6. Tous les calculs ont été réalisés en introduisant les paramètres du réseau d'équilibre qui ont été optimisés par l'équation d'état de Birch-Munnaghan. En utilisant l'approche GGA-WC, la structure de bande révèle un comportement métallique dans le canal spin-down, alors que dans la direction de spin-up, le composé présente un caractère semi-conducteur avec un gap de 5,62 eV. Ce caractère est dû à l'hybridation entre les états Ba-d et O-p dans les états spin-up, tandis que dans les états spin-down, ces orbitales sont vides.

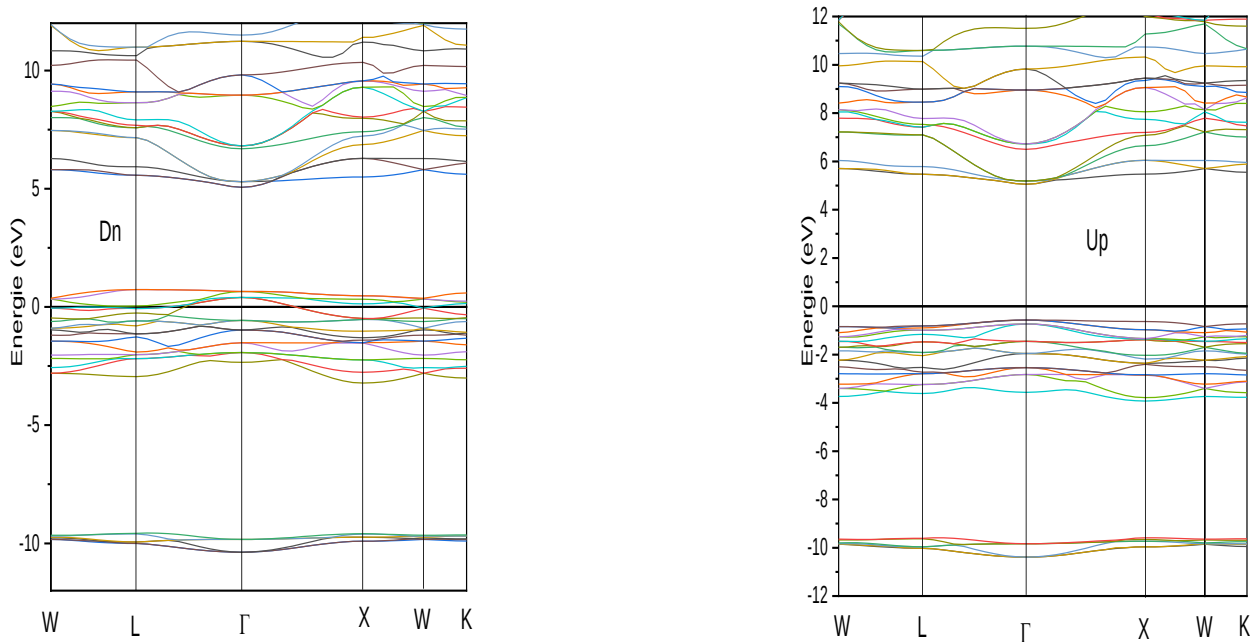


Figure.III.5 : Structure de bande électronique pour le composé Ba_2ZrO_6

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Le calcul de la densité d'états est un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes dans toute la zone de Brillouin et non seulement dans des directions privilégiées. Afin d'explorer le processus de ferromagnétisme quantique impliquant l'échange, le transfert et le partage d'électrons, la densité d'états totale et partielle de composé Ba_2ZrO_6 ont été calculées en utilisant les approximations GGA-WC, comme montré dans la figure III.6.

Pour notre composé, pour les deux polarisations de spin, au sommet de la bande de valence, la densité d'états est principalement due aux états O-p et Cr, avec une faible contribution des états Zr-d. Dans l'intervalle d'énergie de -10eV à -20 eV, la DOS est principalement composée des orbitales O-p avec une hybridation avec les états Ba-s. au dessous de -20 eV la Dos présente une symétrie entre les polarisations Up et Dn du fait du potentiel effective des électron de cœur. Dans cette région, la DOS est remarquablement due aux états Zr-s. Au-delà de 0 eV commence la bande de conduction, dont l'analyse montre une densité d'états qui augmente progressivement, avec une contribution dominante des orbitaux d du zirconium (Zr-d) et Ba-d, toujours très actifs dans cette région. De faibles contributions issues des orbitales O-2p apparaissent également, indiquant une influence indirecte de ces éléments sur les états de conduction. Ces contributions, bien que moins structurées que celles observées dans la bande de valence, traduisent une participation continue des interactions ioniques dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, les contributions de l'oxygène diminuent fortement, confirmant son rôle principalement confiné à la bande de valence. Pour la bande de conduction, la densité d'états est dominée par les contributions des orbitales d du zirconium (Zr-d) et du baryum (Ba-d), particulièrement actives dans cette zone. On observe également de faibles apports des orbitales O-2p, signalant une influence indirecte de l'oxygène sur les états de conduction. Bien que moins importantes, ces contributions reflètent la des interactions ioniques dans les propriétés électroniques du matériau. À l'inverse, la contribution de l'oxygène décroît fortement, soulignant son rôle essentiellement limité à la bande de valence.

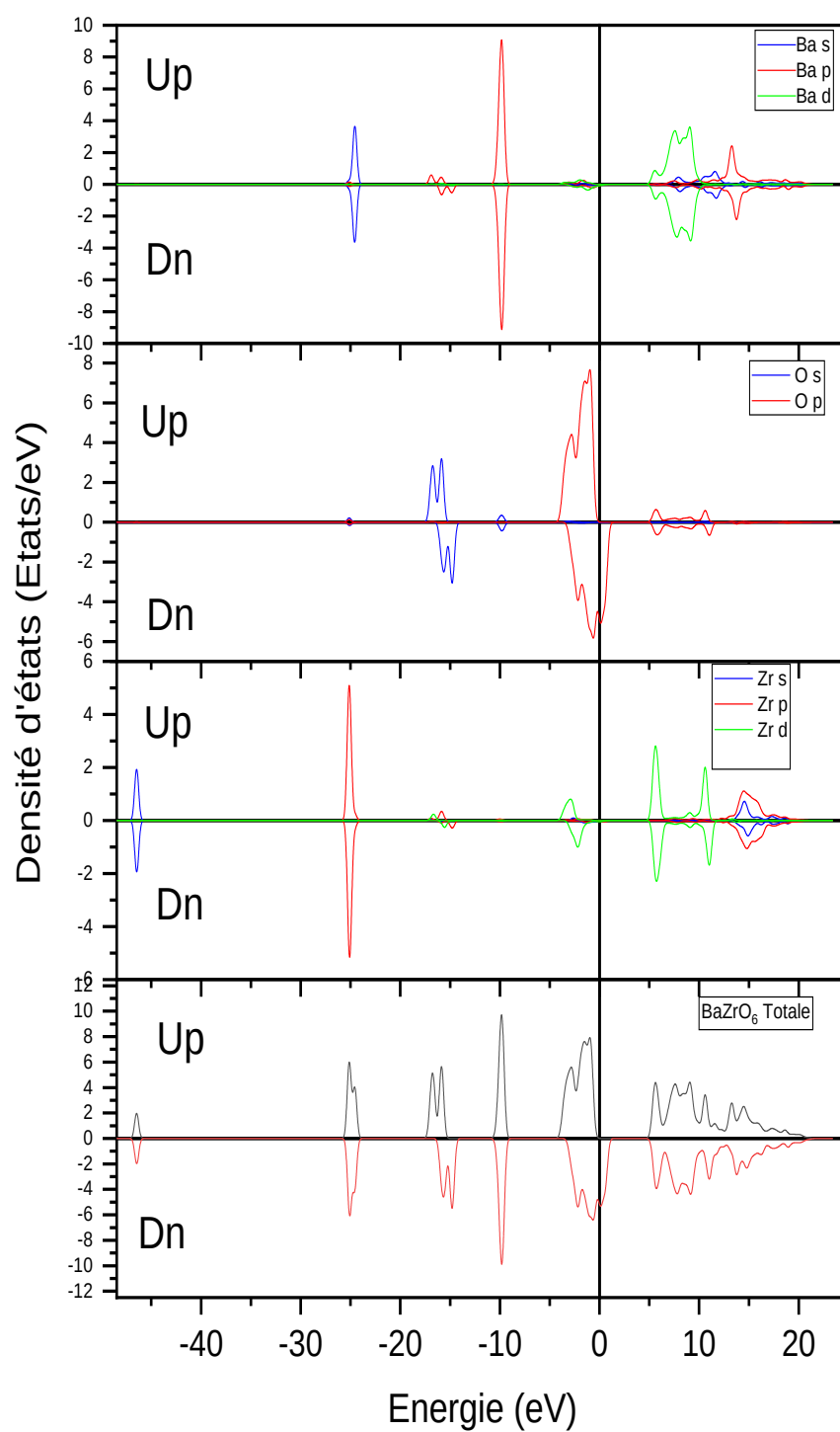


Figure.III.6 : Densité d'états (totale et partiels) pour le composé Ba_2ZrO_6 à l'état d'équilibre

III.4. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des composés de la double pérovskite lacunaire Ba_2ZrO_6 ont été analysées à l'aide de calculs polarisés en spin pour déterminer le moment magnétique de total et de chaque composant, comme montré dans le tableau III-4. Dans le cadre de l'approche GGA-WC, le moment magnétique total dans Ba_2ZrO_6 résulte principalement des états O-2p, puisque les moments magnétiques induit par les ions Ba et Zr sont trop faibles. En conséquence, ce composé présente un comportement ferromagnétique avec un moment magnétique total entier de $4,00 \mu_B$.

atome	Ba	Ba	Zr	O	O	O	O	O	O
Moment magnétique	0.134	0.134	-0.263	0.755	0.755	0.755	0.755	0.755	0.755
Total	4.00000								

Tableau. III-4. Moments magnétiques partiels et total (en μ_B) de la double pérovskite lacunaire Ba_2ZrO_6 (en magnéton de Bohr μ_B).

Références

- [1] D.Vanderbilt "Soft self –consistent pseudopotential in a generalized eigenvalue formalism" Phys.Rev. B 41:7892-7895, 1990.
- [2] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [3] Segall, M. D., et al. "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code." Journal of physics: condensed matter 14.11 (2002): 2717.
- [4] Y. Cai, W. Xie, H. Ding, Y. Chen, K. Thirumal, L. H. Wong, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, M. Sherburne, and M. Asta, "Computational study of halide perovskite-derived a_2b_x6 inorganic compounds : chemical trends in electronic structure and structural stability," Chemistry of Materials, vol. 29, no. 18, pp. 7740–7749, 2017
- [5] Akkerman Q A and Manna L 2020 what defines a halogenated Perovskite? Energy lease ACS Energy.5 604-10
- [6] Murnaghan F D 1944 the compressibility of media under extreme pressures Proc. Natl.Acad. Sci. U.S.A.30 244-7
- [7] R. Hill, "On the elasticity and stability of perfect crystals at finite strain," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1975, pp. 225-240.
- [8] G. Alers and J. Neighbours, "Crystal stability and elastic constants," *Journal of Applied Physics*, vol. 28, pp. 1514-1514, 1957.
- [9] V. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causa, N. Harrison, R. Orlando, and C. Zicovich-Wilson, "CRYSTAL98 user's manual," *University of Torino, Torino*, vol. 230, 1998.
- [10] P. Mott and C. Roland, "Limits to Poisson's ratio in isotropic materials," *Physical review B*, vol. 80, p. 132104, 2009.

- [11] S. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, pp. 823-843, 1954.
- [12] Anisimov VI, Zaanen J and Andersen OK 1991 Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I Phys. Rev. B 44 943–54.
- [13] Cheghib, Nedjoua, et al. "Theoretical study of the elastic, electronic, and thermodynamic properties of the Cs₂MF₆ (M= Cr and Mo) perovskites." *Russian Journal of Inorganic Chemistry* (2024): 1-7.

CONCLUSION

Conclusion

En résumé, les résultats obtenus confirment que le composé Ba_2ZrO_6 présente un caractère demi-métallique, caractérisé par un canal de spin majoritaire à comportement semi-conducteur et un canal minoritaire de nature métallique. Les constantes élastiques calculées respectent les conditions de stabilité mécanique. Les modules d'élasticité B , G et E révèlent un l'aspect rigide du matériau. Par ailleurs, le rapport B/G et le rapport de poisson ν indiquent un comportement fortement ductile. Le facteur d'anisotropie A suggère une réponse mécanique proche de l'isotropie, tandis que la température de Debye θ apporte des indications sur la dynamique des vibrations du réseau cristallin. L'ensemble de ces propriétés met en évidence l'intérêt de Ba_2ZrO_6 pour des applications potentielles dans le domaine de la spintronique.