



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

En chimie de Matériaux

Présenté et soutenu par :

TRIA BOUTHAINA

Le : jeudi 24 Septembre 2020

Effet de pression sur la structure de bande de la pérovskite PbTiO_3 : Calcul DFT

Jury :

<i>Dr</i> Faïçal Djani	<i>MC/A</i> Université de Biskra	<i>Président</i>
<i>Dr</i> Abdelhakim Chadli	<i>MC/B</i> Université de Biskra	<i>Rapporteur</i>
<i>DR</i> Rachid Makhloufi	<i>MC/B</i> Université de Biskra	<i>Examineur</i>

Année universitaire : 2019/2020

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

✚ *A mon très cher père, ma très chère mère, sans lesquelles ce travail n'aurait jamais atteint son niveau.*

✚ *A mes sœurs : fouzia, Isma, Haroun, chams.*

✚ *A toute ma famille BTS.*

✚ *A tous mes amis : Maroua, CHAHRA, Célia.*



Bouthaina

Remerciements

*Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de recherche Chimie Moléculaire et Environnement de l'Université Mohamed Khider-Biskra, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie.

*J'exprime tout ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de mémoire, **Dr. Abdelhakim Chadli**, je le remercie d'avoir géré mon travail et par ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse avec beaucoup de patience, ainsi pour sa disponibilité tout au long de la recherche et pour la confiance qu'il m'a accordée.*

Je tiens à remercier aussi l'ensemble des enseignants de Département de sciences de la matière à l'université de Biskra pour leur encadrement tout au long de mes cinq années de formation, et tous les étudiants de la promotion Master Chimie des Matériaux 2019 /2020.

Table des Matières

Introduction générale	2
Références.....	4
Chapitre I : Généralités sur les pérovskites	5
I. Introduction.....	6
I.1. La structure cristalline de pérovskite ABO_3	6
I.2. Distorsions de la structure pérovskite idéale.....	7
I.3. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite	8
I.4. Stabilité de la structure pérovskite.....	9
I.5 Les types des pérovskites.....	10
I.5.a Pérovskite tétragonale.....	10
I.5.b Pérovskite rhomboédrique.....	11
I.5.c Pérovskite orthorhombique.....	12
I.5. d Pérovskite monoclinique et triclinique.....	12
I.5.e Pérovskites polymorphes	13
II. Les propriétés des pérovskites et leurs applications	14
II.1. Propriété électronique	14
II.2. Propriété électro-optique.....	15
II.3. Propriété piézoélectrique	15
II.4. Propriété pyroélectrique.....	16
II.5. Propriété ferroélectrique.....	16
II.6. Propriété ferromagnétique.....	18
III. Méthodes de synthèse des pérovskites ABO_3	19
III.1. Synthèse par voie solide (céramique)	20
III.2. Synthèse par voie liquide (sol gel).....	22
III.3. Synthèse par méthode co-précipitation.....	23
Références.....	24
Chapitre II : Le Cadre Théorique	25
I.Introduction.....	23
II. Fondements de la chimie quantique.....	23
II.1. Equation de Schrödinger.....	23
II.2. Opérateur Hamiltonien.....	24
III. Approximations de bases.....	24
III.1. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	24
III.2. L'approximation des électrons indépendants.....	25

III.3. L'approximation LCAO.....	26
IV. Méthodes de calcul.....	26
IV.1. La méthode de Hartree-Fock.....	27
IV.2. Méthodes Post Hartree-Fock.....	29
IV.2.1. Interactions de configurations	29
IV.2.2. Méthode de perturbation Møller-Plesset.....	30
IV.3.1. Fondements théoriques de la DFT.....	32
a. La densité électronique.....	32
b. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	32
c. Equation de Kohn-Sham.....	33
IV.3.2. Fonctionnelles utilisées (La Fonctionnelles d'échange et corrélation).....	34
a. Approximation de la densité locale (LDA).....	34
b. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	34
c. Potentiel de Becke et Johnson modifié (<i>mBJ</i>).....	35
IV.4. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	36
IV.5. Le code Wien2k.....	39
Références.....	42
Chapitre III : Etude des propriétés structurales et électroniques d'oxyde PbTiO₃ ...	
.....	50
I. Introduction.....	51
II.1. Détail de calcul.....	52
II.2. Tests de convergence.....	52
II.3. Propriétés structurales de PbTiO ₃	55
II.4. Propriétés électroniques de PbTiO ₃	58
a. La structure de bande.....	58
b. L'effet de la pression sur le gap d'énergie	59
c. Densité d'états électroniques DOS.....	60
d. la densité électronique	62
Référence	64
Conclusion général.....	67

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation de la structure pérovskite ABO_3 par la maille élémentaire.....	6
Figure I.2 : Arrangement tridimensionnelle des octaèdres BO_6 de la structure pérovskite.....	7
Figure I. 3 : Déplacement des cations B : a) un axe de tétrade $\pi/2$, b) un axe de triade $2\pi/3$, c) un axe dyade π	8
Figure I.4 : Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure de pérovskite simple a) face de la maille cubique b) milieu de la maille cubique.....	9
Figure I.5 : pérovskite $BaTiO_3$ quadratique et cubique.....	11
Figure I.6 : Passage entre les différentes mailles à partir de la structure cubique idéale.....	11
Figure I.7 : Structure orthorhombique de cristal $SrRuO_3$	12
Figure I.8 : Présentation de la maille monoclinique de cristal $GdFeO_3$	13
Figure I.9 : Transition de phase de dans $BaTiO_3$, $KNbO_3$	13
Figure I.10 : Diagramme des bandes d'énergie des matériaux conducteur, semi- conducteurs, isolants.....	14
Figure I.11 : Effet piézoélectrique : a) direct b) inverse.....	16
Figure I.12 : Polarisation dans les ABO_3 : déplacements atomiques correspondant à une transition de phase FE dans la direction z.....	17
Figure I.13 : Organigramme des classes cristallines.....	17
Figure I.14 : Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.....	18
Figure I.15 : Schéma présentant le processus de fabrication des céramiques.....	22
Figure II.1 : Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.....	25
Figure II. 2 : Déterminant correspondant aux états fondamental et excités.....	30
Figure II.3: Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW.....	36
Figure II.4 : Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).....	37
Figure II.5: Organigramme du code Wien2K.....	41
Figure III.1 : Schéma des structures $PbTiO_3$ où (a) Tetragonal, et (b) Cubic structures sont montrées après transition de phase à la température de 763 K.....	51
Figure III. 2 : La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k.....	54
Figure III. 3 : Etude de la convergence de l'énergie en fonction de R^*K_{max} (RK_{max}).....	54
Figure III.4 : Schéma de structure cubique de $PbTiO_3$	55
Figure III. 5 : La variation de l'énergie en fonction du volume.....	57
Figure III. 6 : Structures de bande calculées de $PbTiO_3$ en utilisant GGA.....	58
Figure III. 7 : Structures de bande calculées de $PbTiO_3$ en utilisant GGA-mBJ.....	59
Figure III.8 : Variation de l'énergie de gap en fonction de volume.....	60
Figure III.9 : Densité d'états Totale et Partielle des états de $PbTiO_3$ calculée par GGA.....	61
Figure III.10 : La densité de charge de $PbTiO_3$	63

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de facteur de tolérance.....	10
Tableau I.2 : Applications des pérovskites avec leurs propriétés respectives.....	19
Tableau III.1 : L'étude de convergence de E vs nkpt ($R_{Kmax}= 6$).....	53
Tableau III.2 : L'étude de convergence de E vs $RKmax$ (nkpt= 120).....	53
Tableau III.3 : Paramètres de maille expérimentaux et calculées (Å), volume $V(\text{Å}^3)$, Le module de compressibilité B_0 (GPa).....	57
Tableau III.4 : Energies des bandes interdites en eV.....	59
Tableau III.5 : Les valeurs de l'énergie de gap (eV) et le volume (Å^3).....	60

Liste des abréviations

FM: ferromagnétique.

AFM: Antiferromagnétique.

APW: Ondes Planes Augmentées, En anglais: Augmented Plane Wave.

DFT: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, En anglais: Density Functional Theory.

DOS: Densités des Etats, En anglais: Density Of States.

E_{XC}: Energie d'échange-corrélation, En anglais: Exchange-Corrélation energy.

FM: ferromagnétique.

FP-LAPW: Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total.

En anglais: Full Potential Linearized Augmented Plane Wave.

GGA: Approximation du Gradient Généralisé.

En anglais: Generalized Gradient Approximation.

HF: Hartree-Fock.

KS: Kohn et Sham.

LAPW: Ondes Planes Augmentées Linéarisées.

En anglais: Linearized Augmented Plane Wave.

LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals.

LDA: Approximation de la Densité Locale.

En Anglais: Local Density Approximation.

LSDA: Approximation de la Densité de Spin Locale.

En anglais: Local Spin Density Approximation.

MBJ: Potentiel de Becke et Johnson modifié« En anglais:Modified Becke-Johnson.

MRC: La Magnétorésistance Colossale « En anglais: Colossal Magneto Résistance
CMR.

MT: Muffin-Tin.

OA: Orbitale atomique.

OM: Orbital moléculaire.

R_{MT}: Rayon de Muffin tin.

SCF: Champs Auto-Cohérente, En Anglais: Self-Consistent Field.

t: Facteur de tolérance, En anglais: Tolérance factor.

TB-mBJ: Potentiel de Becke et Johnson (Tran-Blaha modifié).

En anglais: Tran-Blaha modified Becke Johnson Potentiel.

TDOS/PDOS: Densité d'états totale / partielle. En anglais: Total / Partial density of states.



Introduction Générale

Introduction générale

Les oxydes complexes de structure pérovskite ABO_3 forment une gamme de composés, qui ont été utilisés dans plusieurs domaines technologiques[1], et ce Depuis que la ferroélectricité a été observée incidemment dans l'oxyde pérovskite $BaTiO_3$, A haute température, les pérovskites ont la même structure cubique. Mais à basse température, ils peuvent développer des distorsions structurales, qui peuvent être de type : magnétique, ferroélectrique, piézoélectrique, optique non linéaire, transition métal-isolant et supraconducteur. Chaque distorsion développe des propriétés propres à certaines applications (stockage d'énergie et de données, mémoire non volatile, DRAM, doubleurs de fréquences, sonars, condensateurs,). Les applications technologiques des oxydes pérovskites suscitent un grand intérêt pour une meilleure connaissance de leurs propriétés physiques [2].

La chimie quantique et la physique de la matière condensée font appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (Densityfunctionaltheory, DFT)[3]. Aujourd'hui, cette théorie est la plus utilisée dans les calculs premiers principes (ab-initio). En effet, elle permet d'avoir un éventail d'informations sur l'origine microscopique des propriétés des matériaux. La DFT apporte une nouvelle méthode de calcul quantique, alternative à celle de Hartree-Fock. Le formalisme DFT a comme intérêt principal la modélisation des systèmes physiques de dimensions relativement grandes (molécules de taille importante, cristallites) avec une bonne précision comparée à la méthode Hartree-Fock. Toutefois, ceci nécessite un effort numérique épuisable pour prendre en compte les corrélations électroniques [4]. L'avantage de la DFT est la prise en considération de la corrélation électronique d'une façon directe au sein de son formalisme. Cet aspect est d'une importance aussi particulière pour traiter les oxydes pérovskites considérés dans cette étude. L'élaboration des bases de calcul appropriées au traitement des matériaux présente une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des oxydes pérovskites. Cette approche numérique permet une exploration plus précise des propriétés des matériaux, dans des conditions extrêmes, et ce en absence de données expérimentales[5].

La pérovskite qui Nous avons appliquons cette méthodesur, c'est le $PbTiO_3$, cette matériaux possède des propriétés particulières telles que la température élevée de transition cubique (paraélectrique) \rightarrow tétragonale (ferroélectrique) (763 K), un excellent coefficient piézoélectrique et une grande polarisation spontanée. Ces propriétés font que $PbTiO_3$ est largement utilisé dans beaucoup d'applications, par exemple : les détecteurs pyroélectriques, l'imagerie thermique, les sonars, les capteurs acoustiques, la microscopie de force atomique,

les déclencheurs micros et les condensateurs multicouches.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres, dans le premier chapitre, un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes de type pérovskite : la structure, les classes et quelques propriétés physico-chimique.

Le chapitre deuxième contient le cadre théorique, et présente les fondements théoriques de l'outil de la simulation quantique utilisé, à savoir la méthode FP-LAPW basée sur la fonctionnelle de la densité DFT.

Le troisième chapitre consacré aux résultats obtenus pour le composé étudié par la méthode utilisée FP-LAPW. Cette partie est destinée à l'étude des propriétés structurales et électroniques de la pérovskite PbTiO_3 .

Références

[1]:D. Vanderbilt and W. Zhong, First-principles Theory of Structural Phase Transitions for Perovskites : Competing Instabilities, *Ferroelectrics* 206, 181 (1998).

[2]:S. benotmane(2013), Etude Ab-initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO₃, Mémoire Master, Université Dr. Tahar Moulay de Saida, Saida.

[3]:O. Maylas (2007),Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre, Thèse doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, France.

[4]:M.A. Tag (2017),Etude et Modalisation de l'anisotropie des pérovskites et des nanoparticules Magnétiques,Thèse doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba, Annaba.

[5]:S.Amisi (2013),Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite, Thèse doctorat, Université de Liège,Belgique.



Chapitre I

Généralités Sur Les Pérovskites

I. Introduction

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement tous général de ces matériaux [1].

Les oxydes mixtes sont classés en plusieurs familles parmi lesquelles on distingue les pérovskites dont le nom provient du minéral $CaTiO_3$. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte **Lev AleKsevich von Perovski** [2].

I.1. La structure cristalline de pérovskite ABO_3

Les matériaux qui possèdent la structure cristalline pérovskite, comme $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, peuvent être regroupées sous la formule chimique générale ABO_3 où A et B sont des cations métalliques et O un anion, possèdent la structure pérovskites. Dans la maille élémentaire cubique de la structure pérovskite idéale est décrite par le paramètre de maille ($a \approx 4 \text{ \AA}$) de groupe d'espace $Pm3m$.

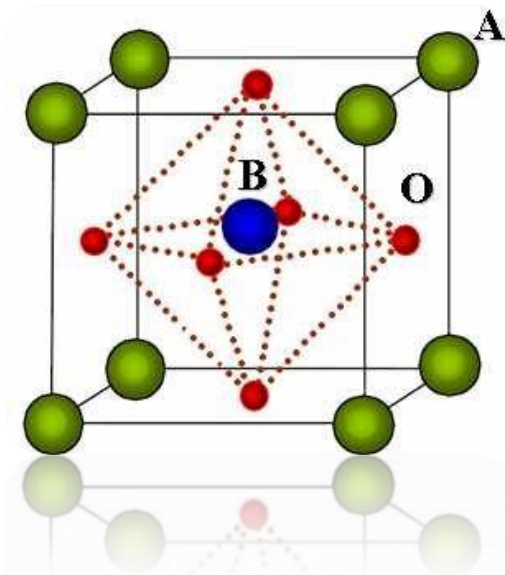


Figure I.1 : Représentation de la structure pérovskite ABO_3 par la maille élémentaire.

Les sites A peuvent être occupés par une vingtaine d'éléments chimiques (principalement

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} et les terres rares). Près de cinquante éléments peuvent se placer en position B, les plus gros cations A sont placés aux sommets du cube (0, 0,0) ; avec un nombre de coordination 12, le plus petit cation B au centre de cube ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) ; de charge plus importante avec un nombre de coordination 6, et les anions O situés au centre de chaque face du cube ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0) ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$) (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) ; forment un octaèdre régulier [3]. (Figure I.1)

Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est cubique simple centro symétrique, c'est une structure tridimensionnelle qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact qui interdit quasiment la formation de compositions Interstitielles .C'est pour cela qu'il est facile de la décrire comme un réseau d'octaèdres BO_6 , reliés entre eux par les sommets, comme le montre dans la (figure I.2) [4].

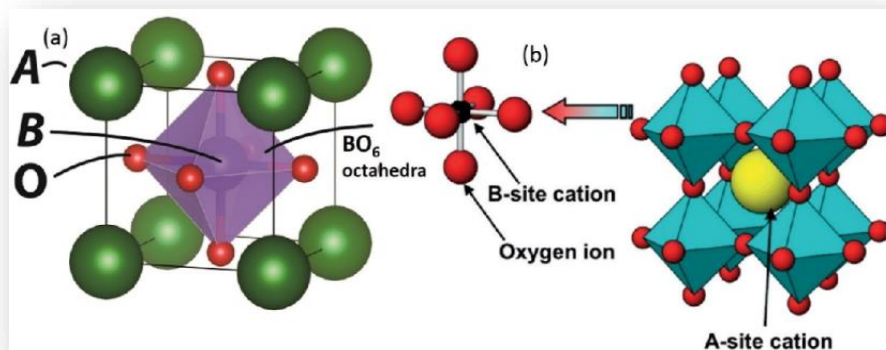


Figure I.2 : Arrangement tridimensionnel des octaèdres BO_6 de la structure pérovskite.

Il existe deux catégories de pérovskite en fonction de types d'atomes qui occupent les sites A et B :

- **Les structures pérovskites simples**

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome comme : SrTiO_3 , BaTiO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 ...

- **Les structures pérovskites complexes**

Ce sont les structures ABO_3 dont l'un des deux sites A et B est occupé par deux types d'atomes comme : $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$... [5]

I.2. Distorsions de la structure pérovskite idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 . Les

phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm3m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique ou même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion **B** qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin [6].

Pour préserver un degré maximum de symétrie, le déplacement de cations doit être suivant l'un des axes de symétrie de l'octaèdre (**figure I.3**) :

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

En effet, le déplacement des cations métallique influent fortement la longueur des liaisons cation-anion (B-O) ainsi les propriétés diélectriques des phases pérovskite [7]. Aussi l'inclinaison des octaèdres BO_6 rigides reliés par les sommets ce type est observé lorsque le rayon de cation A est faible.

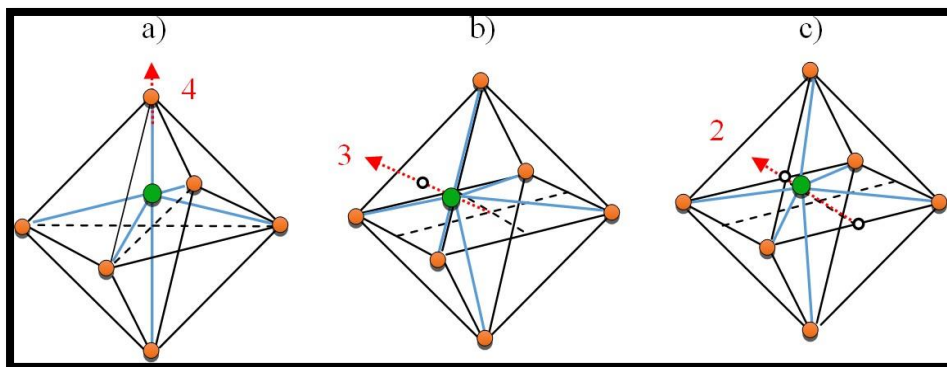
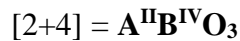
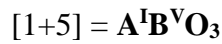


Figure I. 3 : Déplacement des cations B : a) un axe de tétrade $\pi/2$, b) un axe de triade $2\pi/3$, c) un axe dyade π [7].

I.3. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Pour former un oxyde de structure pérovskite, les cations (A^{m+} , B^{n+}) doit être attribués à certaine considération, la somme des $(m+n)$ des cations égale à +6 pour que la charge de système devienne nulle, pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite sur la base des valences cationiques.



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type : $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$, $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$, $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$, $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_3$, etc....

I.4. Stabilité de la structure pérovskite

Selon le type de cations A et B la stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

I.4.1. Condition géométrique

Goldschmidt [8] a défini un critère géométrique, appelé facteur de tolérance t ou de Goldschmidt, qui tient compte de la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite, selon l'équation suivante :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad \text{Ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \times d_{B-O}}$$

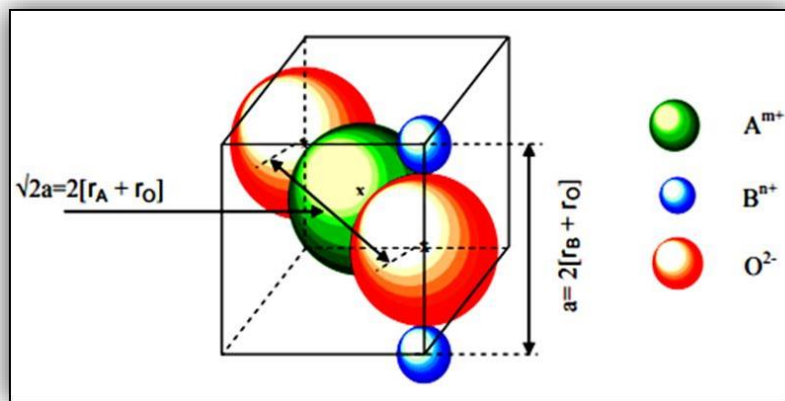


Figure I.4 : *Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure de pérovskite simple a) face de la maille cubique b) milieu de la maille cubique.*

R_A , R_B , R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B, O respectivement d_{A-O} , d_{B-O} sont les distances cation- oxygène.

D'après ce critère, l'empilement de la structure pérovskite est parfait (cubique) si t égale **1**, les distorsions de la phase pérovskite sont remarquables si le facteur de tolérance est situé entre les deux valeurs **0,75** et **1**. J. B. Phillip *et al.* [9] ont résumés l'évolution des structures

crystallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme suit (Tableau I.1) [10]:

Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de facteur de tolérance.

$t > 1.06$ hexagonal Exp : $PbTiO_3$	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite			$t < 0.75$ Ilménite
	$0.99 < t < 1.06$ Cubique Exp : $SrTiO_3$	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion Rhomboédrique Exp : $LaCO_3, BaFeO_3$	$0.75 < t < 0.95$ Distorsion Orthorhombique Exp : $GdFeO_3$	

1.4.2. L'ionicité de liaison anion-cation

Le second critère de stabilité, de la structure pérovskite ABO_3 , concerne le degré d'ionicité de la liaison anion-cation.

La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling [11] :

$$\Delta E = (X_{A-O} + X_{B-O})/2$$

X_{A-O} : la différence d'électronégativité entre A et O.

X_{B-O} : le différence d'électronégativité entre B et O.

Des valeurs de ΔE élevées favorisent la stabilité thermique de la structure pérovskite.

I.5 Les types des pérovskites

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

I.1.a Pérovskite tétragonale

Une déformation en structure tétragonale comme la pérovskite $BaTiO_3$ Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique dont la structure à température ambiante [14] est quadratique de groupe d'espace $P4mm$ avec les paramètres de maille : $a = 3,986 \text{ \AA}$ et $c =$

4,026 Å. Cette structure dérive de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres TiO₆. Ces déformations sont dues aux déplacements des atomes Ti [15].

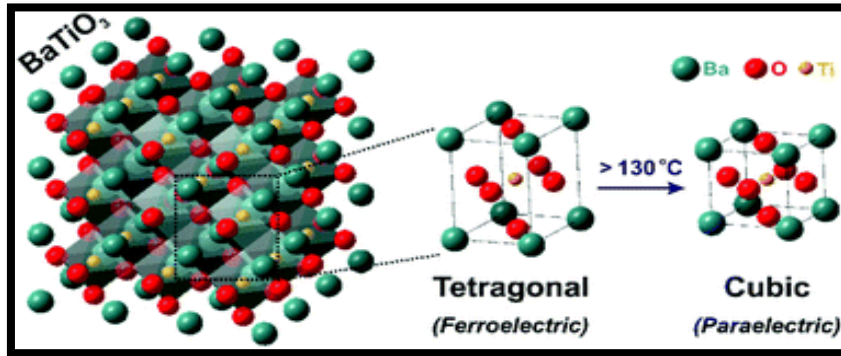


Figure I.5 : pérovskite BaTiO₃ quadratique et cubique.

I.5.b Pérovskite rhomboédrique

La structure rhomboédrique est due à une rotation des octaèdres BO₆ autour de la direction cubique [111]. La maille élémentaire contient deux unités formulaires ($z = 2$) de ABO₃. La maille rhomboédrique est la maille élémentaire d'une maille primitive hexagonal contenant six unités formulaires de ABO₃ dont les paramètres de maille sont $a_H = b_H = \sqrt{2}a_C$ et $c_H = 2\sqrt{3}a_C$, où a_C est le paramètre de la maille cubique (figure I.6). Les paramètres de la maille rhomboédrique a_R et α_R sont reliés à ceux de la maille hexagonale par les relations [16] :

$$a_R = \frac{1}{3}\sqrt{3a_H^2 + c_H^2} \quad ; \quad \sin\left(\frac{\alpha_R}{2}\right) = \frac{3}{2\sqrt{3 + \frac{c_H^2}{a_H^2}}}$$

Avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples de structure rhomboédriques sont LaCoO₃, PrAlO₃, etc...

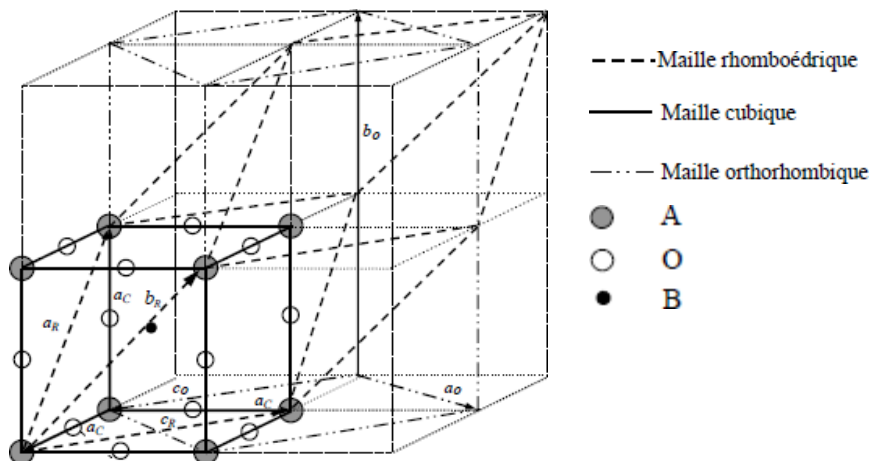


Figure I.6 : Passage entre les différentes mailles à partir de la structure cubique idéale [16].

I.5.c Pérovskite orthorhombique

Cette structure est généralement décrite soit dans le groupe d'espace $Pnma$ soit celui de $Pbnm$. Cette structure est due à la distorsion de la structure cubique idéale le long de la diagonale de la face du cube ce qui nous amène à une maille élémentaire contenant quatre unités formulaires ($z = 4$) de ABO_3 (**figure I.6**). La maille est décrite comme un parallélépipède d'axe $a \approx b \approx \sqrt{2}a_c$ et $c \approx 2a_c$, où a_c est le paramètre de la maille cubique [16]. Exemples des matériaux adoptants la structure orthorhombique distordue $LaMnO_3$, $LaRhO_3$, $NaMgF_3$, $SrRuO_3$, etc.....

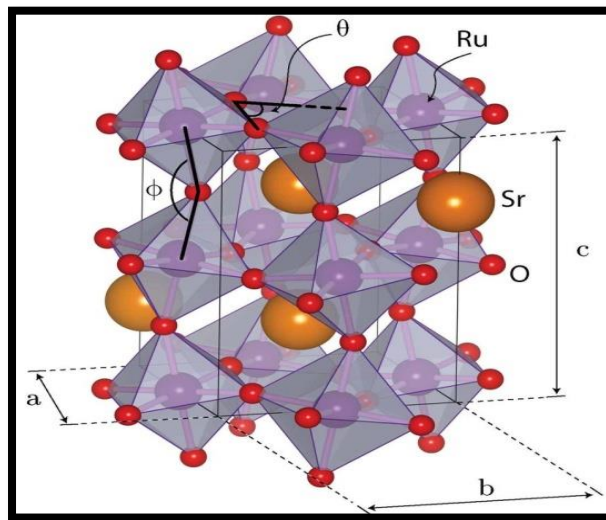


Figure I.7 : Structure orthorhombique de cristal $SrRuO_3$ [17].

I.5. d Pérovskite monoclinique et triclinique

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

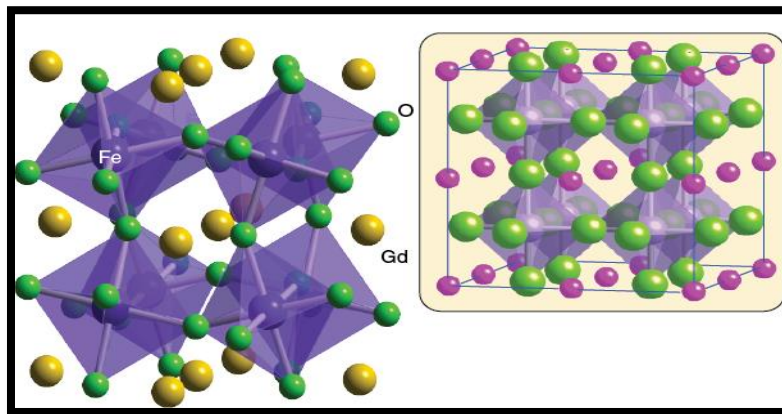
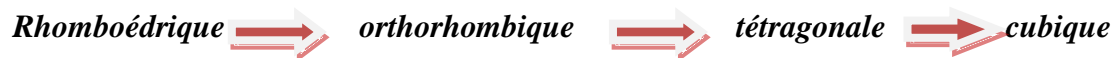


Figure 1.8 : Présentation de la maille monoclinique de cristal $GdFeO_3$.

I.5.e Pérovskites polymorphes

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



Ces changements de phases sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo-cubique avec $a = 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à basse température [18].

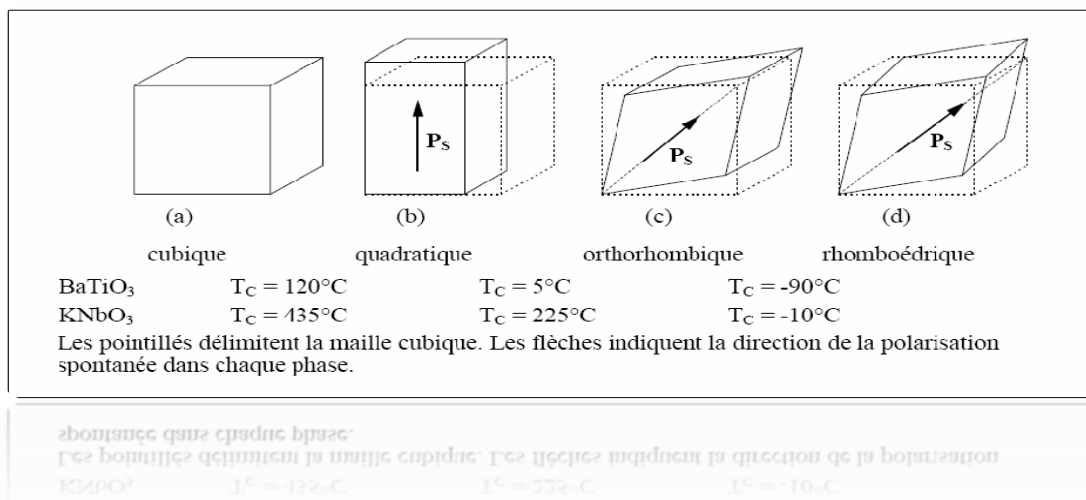


Figure 1.9 : Transition de phase dans $BaTiO_3$, $KNbO_3$ [19].

II. Les propriétés des pérovskites et leurs applications

Les valeurs des paramètres de maille pour les pérovskites solides sont d'importance reconnue, cela est dû au développement de nouveaux solides conçus pour différentes applications, telles que les couches minces ferroélectriques, micro-onde, la technologie des semi-conducteurs... etc. [20].

II.1. Propriété électronique

Les solides représentent l'état le plus dense de la matière. Les propriétés électroniques peuvent être représentées par la théorie des bandes ou par un diagramme de bande d'énergie, cette théorie issu de la théorie des orbital moléculaires, celui-ci est établi à partir des niveaux atomiques des éléments composant le solide et comprend une bande de valence qui est formé par les orbitales liantes, et complètement remplie la plus haute en énergie, et une bande de conduction qui formé par les orbital anti-liantes, cette bande est la première bande inoccupée séparées par un gap de largeur (E_G) représentant l'écart énergétique entre les niveaux supérieurs et inférieurs des deux bandes, ou appelée **énergie de bande interdite**. La (figure I.10) représente les positions des bandes d'énergies :

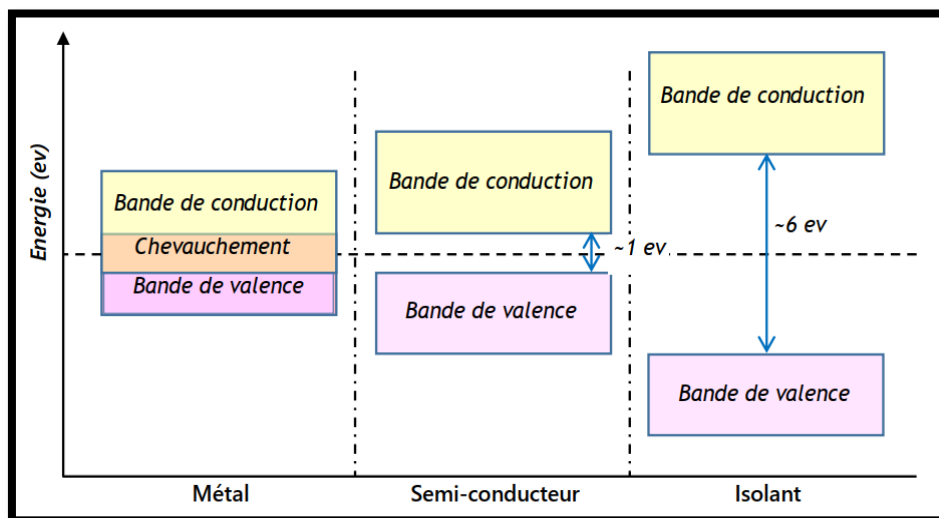


Figure I.10 : Diagramme des bandes d'énergie des matériaux conducteur, semi-conducteurs, isolants.

L'occupation par les électrons de ces bandes et l'énergie du gap définiront le comportement et la nature du solide : isolant, si elles sont séparées de plusieurs (eV), semi-conducteur, si elles sont séparées de l'ordre de 1 eV, métallique, si elles se chevauchent. Les pérovskites ABO_3 peuvent être considérées comme la combinaison de deux oxydes : un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent (le cation B). Le plus souvent, le diagramme de bande est celui de

l'oxyde de l'élément de transition. Il met en commun les électrons des couches supérieures de l'oxygène et de l'élément de transition. Ce dernier, d'une part son nombre d'électrons, possède une couche électronique supérieure d composée de **5** orbitales, tandis que les oxygènes possèdent une couche électronique supérieure **2p** composée de **3** orbitales [21]. Enfin les valeurs de bande interdite sont importantes pour un certain nombre d'applications des pérovskites comme les composants isolant à grand gap sont utilisés dans la réalisation des condensateurs pour le stockage d'énergie.

II.2. Propriété électro-optique

La propriété électro-optique de certains matériaux pérovskites se traduit par la modification de la propagation d'une onde électromagnétique à travers un matériau, les effets électro-optiques sont intensivement étudiés sur les matériaux ((Pb, La) (Zr, Ti) O₃). Cet effet est appliqué aux dispositifs de guide d'ondes, micro-miroir déformable, doubleur de fréquence [22].

II.3. Propriété piézoélectrique

La piézoélectricité se base sur la faculté de certains cristaux à générer une charge électrique quand ils sont soumis à une charge mécanique de pression ou tension. Il est alors question de l'effet piézoélectrique direct. Ces cristaux subissent par contre une déformation contrôlée quand ils sont exposés à un champ électrique, on parle ici de l'effet piézoélectrique inverse. La polarité de la charge dépend de l'orientation du cristal par rapport à la direction de la pression la piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique [23]. Les effets direct et inverse sont schématisés dans la **(figure I.11)**. Les matériaux piézoélectriques sont utilisés dans des nombreux domaines d'applications :

❖ **Effet direct:** capteur de pression ou de contraintes, allumage, bouton poussoir, accéléromètres.

❖ **Effet inverse:** dispositifs acousto-optiques, ajustement laser, nettoyage par ultra son, Micropositionnement.

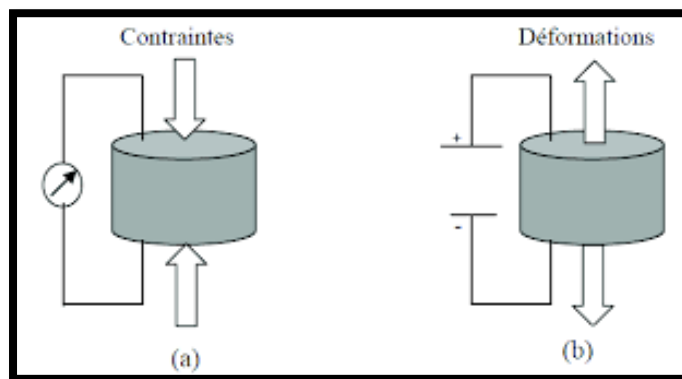


Figure I.11 : Effet piézoélectrique d'un matériaux suivant l'axe vertical :
a) direct b) inverse.

II.4. Propriété pyroélectrique

La pyroélectricité est l'aptitude de certains matériaux de produire une polarisation spontanée si on les soumet à une variation de température. L'effet pyroélectrique a été nommé par J.P. Glusker, c'est le développement des charges électriques sur les surfaces de certains cristaux non centrosymétriques et optiquement actifs qui possèdent un axe polaire dans leurs réponses à un changement de température, les matériaux pyroélectriques sont polaires car ils présentent une polarisation spontanée. L'intensité de cette polarisation est directement dépendante de la température, selon une loi monotone qui stipule que tout changement de la température du cristal entraîne l'apparition ou la disparition des charges électriques sur les faces du cristal, perpendiculaires à l'axe polaire et donne donc naissance à un courant mesurable dans un circuit extérieur [24].

II.5. Propriété ferroélectrique

Un matériau ferroélectrique constitue un cas particulier des matériaux diélectriques.

En effet, un ferroélectrique présente une polarisation électrique spontanée \mathbf{P}_s (moment dipolaire par unité de volume), et ce, même en l'absence de champ électrique extérieur.

L'axe de polarisation spontanée (axe polaire) est en général l'un des axes cristallographiques des matériaux. Ce phénomène de polarisation résulte de fait que, dans une maille cristalline non-centrosymétriques, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. Les cristaux doivent donc nécessairement appartenir à une classe cristalline non centrosymétriques et être polaires pour être ferroélectrique [25].

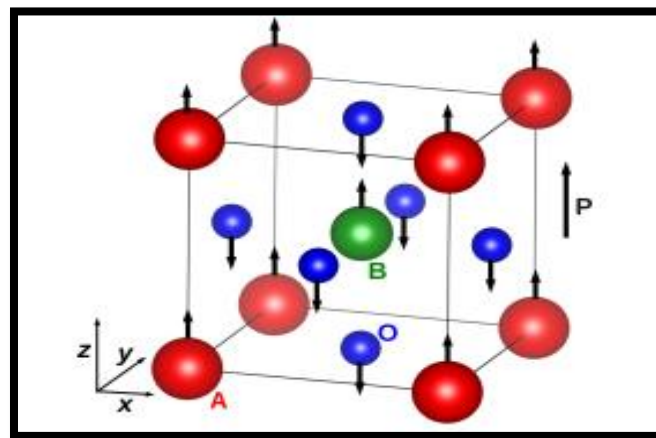


Figure I.12 : Polarisation dans les ABO_3 : déplacements atomiques correspondant à une transition de phase FE dans la direction z .

Les propriétés ferroélectriques des matériaux pérovskites sont reliées à leur symétrie cristalline plus exactement à leur group ponctuel (symétrie macroscopique). La **Figure I.13** résume les relations entre les différentes propriétés mesurées et les symétries macroscopiques existantes pour les cristaux [26]. Parmi les 10 classes pyroélectriques, certaines offrent la possibilité d’une inversion de la polarisation électrique par l’application d’un champ électrique $E \vec{}$: ce sont les classes ferroélectriques.

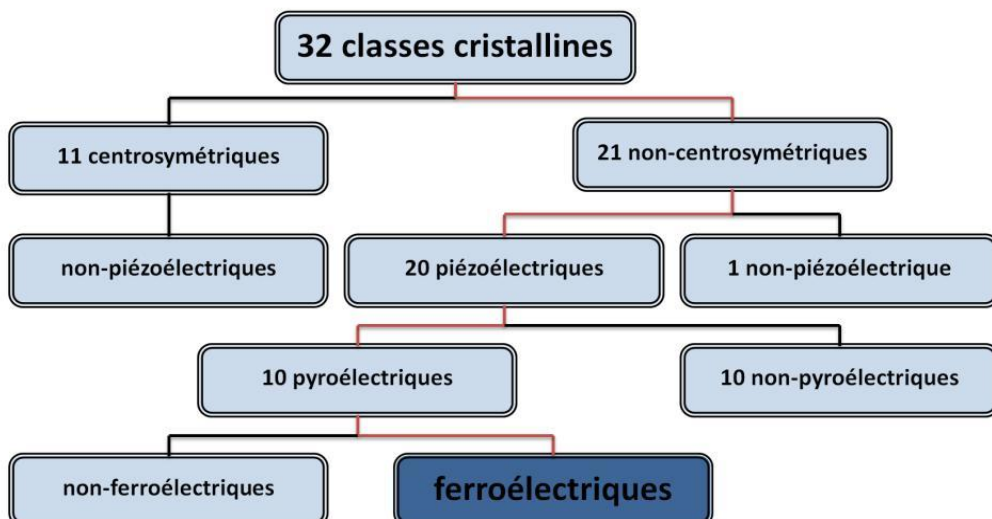


Figure I.13. Organigramme des classes cristallines [26].

II.6. Propriété ferromagnétique

Le ferromagnétisme désigne la capacité de certains corps de s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique extérieur et de garder une partie de cette aimantation par un phénomène d'hystérésis [27]. (figure I.14), aussi c'est un matériaux qui subit une transition d'une phase haut température sans moment magnétique vers une phase basse température caractérisée par l'apparition d'une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Ces corps sont soit de type ferromagnétique soit de type ferrimagnétique, de même que les matériaux, qui se trouvent attirés par eux de façon significative. Donc le ferromagnétique c'est une propriété dans laquelle tous les moments des spins \vec{S} sont alignés.

Ils se distinguent des paramagnétiques qui ne conservent pas leur aimantation à champ nul. Seuls quelques substances se trouvent être ferromagnétiques. Les plus communes sont le fer, le nickel, le cobalt et la plupart de leurs alliages, certaines terres rares, et quelques minéraux naturels [28].

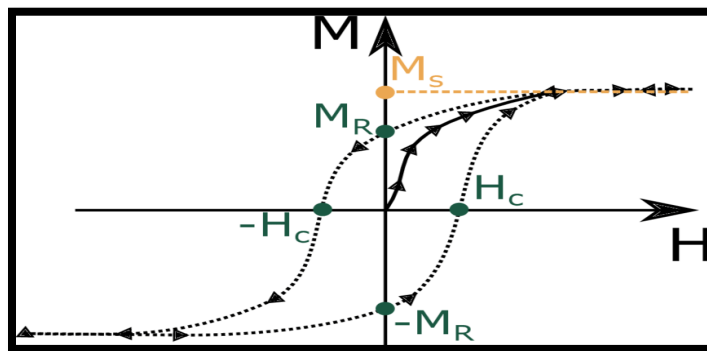


Figure I.14 : courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

➤ Application de quelque exemple des oxydes mixte :

La structure des pérovskites est à l'origine de nombreuses recherches dans les domaines variés de la physique et leur application.

Tableau I.2 : Applications des pérovskites avec leurs propriétés respectives.

Composé	Propriétés	Applications
BaTiO₃ [29]	Diélectrique, Ferroélectrique, Ferromagnétique,	Multicouche condensateurs céramique (MLCC) [26]
Pb(Zr Ti)O₃ [30]	Pyroélectrique, Piézoélectrique, Electro-optique	Dispositifs acoustiques à ondes de surface, pyrodétecteur
LaMnO₃ [30]	Catalytique	Catalyseur
BiFeO₃ [31]	Couplage magnétoélectrique, température de curie élevée	Détecteurs de champ magnétique, mémoire
BaCeO₃ [32]	Proton de conduction	Électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide protonique (PSOFC)
(Ba_xSr_{1-x}TiO₃) (LiTaO₃), (PbTiO₃) [33], [34]	Pyroélectriques	Détecteur pyroélectrique, Générateur d'énergie
Y_{0.33}Ba_{0.67}CuO_{3-y} [35]	Superconducteur	Détecteurs des signaux magnétiques

III. Méthodes de synthèse des pérovskites ABO₃

Des différentes méthodes de synthèse des oxydes mixtes sont offertes par la chimie du solide. Les propriétés physico-chimiques et catalytiques de ces dernières dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, les procédés de fabrication jouent un rôle critique pour l'obtention des matériaux de haut qualité et augmenter leurs surfaces spécifiques.

Dans ce cadre on trouve plusieurs méthodes de synthèses dont en va citer quelques

unes :

- ↳ méthode synthèse par voie solide (céramique).
- ↳ méthode synthèse par voie liquide (sol gel).
- ↳ Synthèse par méthode co-précipitation.

L'élaboration des céramiques techniques doit s'effectuer avec un très grand soin, depuis le choix et le traitement des matières premières jusqu'à l'étape finale de fabrication.

III.1. Synthèse par voie solide (céramique)

C'est le mode de préparations le plus classique, très utilisé dans l'industrie .Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leur température de fusion respective de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [36] :

- Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergies.
- Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

Cette technique se fait en 5 étapes [37] :

❖ **Les matières premières** : Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [37].

❖ **Le mélange et le broyage**: Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition.

❖ uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. L'échantillon de référence est broyé dans un mortier en agate pendant plusieurs minutes [37].

❖ **Le chamottage ou calcination:** Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique. Le chamottage se fait dans des fours à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du (ou des) palier(s) thermique(s), la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four [37].

❖ **Le broyage de la chamotte :** Après le traitement thermique, le matériau alors appelé chamotte est broyé afin de réduire la taille des agglomérats, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. La chamotte est broyée à sec dans un mortier en agate. La taille des particules diminue avec la durée de broyage pour atteindre une taille de l'ordre de nanomètres [37].

❖ **La mise en forme et le frittage** Après élaboration du matériau sous forme de poudre des petits grains, et pour l'obtenir sous forme de céramique massive, il faut passer par deux étapes principales : La mise en forme et le frittage[37].

❖ **La mise en forme :** Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. En effet, avant la phase de frittage, il est nécessaire de compacter la poudre, pour augmenter la densité de la céramique. Le compactage a donc pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores intergranulaires de la poudre initiale. Pour cette présente étude, nous avons utilisé la méthode de pressage uni-axiale à froid qui correspond à la technique la plus utilisée, car les outils nécessaires, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques. Dans cette méthode, il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable, qu'on place dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour engendrer l'effort de pressage. Cet effort est appliqué suivant un seul axe qui est celui de la presse. Les pastilles obtenues présentent généralement des défauts (fissures, éclatements,...), et les plastifiants organiques comme l'alcool polyvinyle (APV) sont souvent utilisés pour y remédier. L'APV est un liant pouvant favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres, homogénéiser la pression lors de cette mise en forme, et augmenter la tenue en crue de la pastille. Il est en général incorporé dans la poudre en petite quantité, sa combustion entraînant une certaine porosité[37].

- **Le frittage** : Il est défini comme une agglomération de particules de petits diamètres entre elles par traitement thermique, à une température inférieure à la température de fusion du système. Cette consolidation s'accompagne généralement d'une densification par diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains [38]. Le cycle d'élaboration d'un matériau céramique est représenté schématiquement sur la **Figure I.15**.

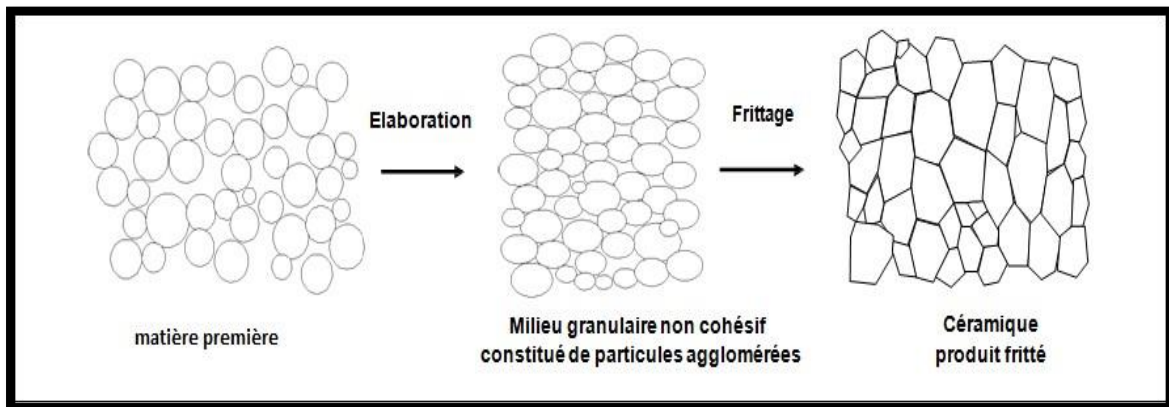


Figure I.15 : Schéma présentant le processus de fabrication des céramiques [39]

III.2. Synthèse par voie liquide (sol gel)

La voie sol-gel a connu une grande importance ces dernières années. Le mot sol-gel composé de sol, veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide, les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm. Le mot gel, signifie un solide semirigide qui peut être colloïdal ou un polymère. La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (poudres, films minces, fibres...). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques [40]. Au cours du processus sol gel se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans les matériaux final et selon leurs degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

1^{er} état : le sol qui est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.

2^{ème} état : le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide.

3^{ème} état : le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (**xérogel** c'est le gel obtenu par évaporation du solvant par un traitement thermique à pression atmosphériques ou **arérogel** c'est le gel dont le solvant a été évacué dans les conditions hypercritiques dans un autoclave selon les conditions du séchage).

4^{ème} état : le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures. [41]

De nombreux avantages et inconvénients sont liés à cette méthode :

- **Avantage :**
 - ✓ Bonne homogénéité de la distribution des précurseurs et excellent control de la stœchiométrie.
 - ✓ Pureté des précurseurs.
 - ✓ Basses températures de préparation.
- **Inconvénients :**
 - ✓ Séchage délicat.
 - ✓ Coût élevé des alcoxydes.
 - ✓ Changement volumique important durant la préparation de matériaux.
 - ✓ La réaction est toxique.

III.3. Synthèse par méthode co-précipitation

La méthode de synthèse par co-précipitation, propose par Wackowski et ses collaborateurs utilisent du nitrate d'ammonium, ajouté dans la solution des précurseurs de la pérovskite. Le produit obtenu est décomposé à 300°C et puis calciné dans l'oxygène à 500°C. sont obtenus de cette façon des pérovskites avec des surfaces spécifiques de 30 m²/g. les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélanges dans l'eau. Toutes les espèces sont ensuite précipités à pH basique sous forme d'oxalate ou de hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipite subit un lavage destine à casser les agglomérats. Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physique (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes. Les paramètres suivants ont une grande importance [42] :

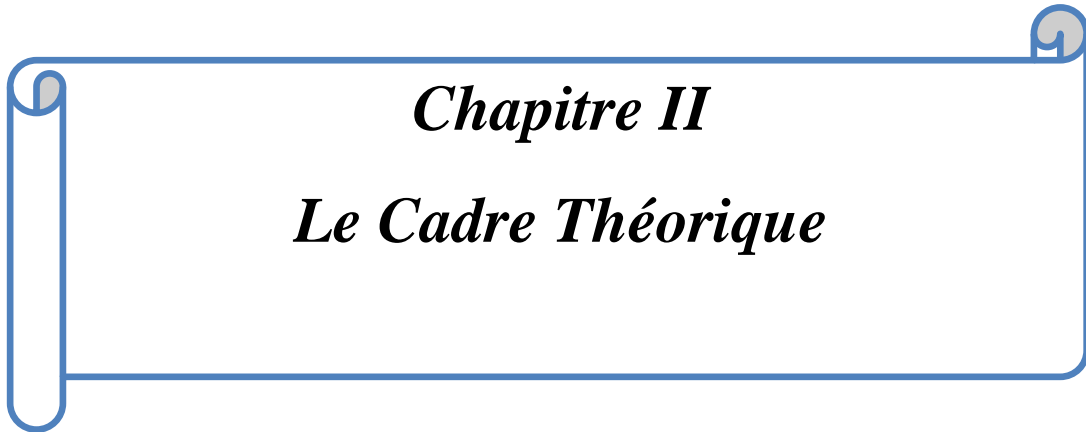
- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.
- Contrôle de la température ambiante [42].

Références

- [1]: **I. K. Allah**, (2015), Synthèse par voie « Sol- Gel » et caractérisation des solutions solides de type pyrochlore $(\text{Bi}, \text{X})_{1.5} \text{Sb}_{1.5} (\text{Cu}, \text{Y}) \text{O}_{7 \pm \delta}$ avec X, Y: Cation mono-bi-tri- tétravalent, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf, Oran.
- [2]: **K. Adaika**, (2015), synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $\text{Cr}_{1-x} \text{Cu}_x \text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, Biskra.
- [3]: **A. Arrar**, (2019), Synthèse et analyses physiques de surface des films pérovskites type $\text{La}_{1-x} \text{Sr}_x \text{MnO}_{3 \pm \delta}$ pour des applications magnétiques, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Oran.
- [4]: **R. Roukos**, (2015), Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure Pérovskite cas du système $(1-x)\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5} \text{TiO}_3 - x \text{CaTiO}_3$, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne/Franche-Comté, France.
- [5]: **S. Kennour**, (2011), Synthèse par Technique Sol-Gel et Caractérisation de compositions diélectriques de formulation $(1-x)\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5} \text{TiO}_3 - x \text{BaTiO}_3$, Mémoire de Magister, Université Mouloud - Mammeri -de Tizi Ouzou, Tizi Ouzou.
- [6]: **B. Bouremal**, (2019), Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite $\text{SrCo}_{1-x} \text{Cu}_x \text{O}_3$ ($x=0-0,1-0,2-0,3$), Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Biskra.
- [7]: **F. Bouchareb**, (2017), Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de l'hétérostructure $\text{SrMnO}_3/\text{SrVO}_3$, Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen. Tlemcen.
- [8]: **V. M. Goldschmit**, *Geochem, Vert. Elem.* pp.7, 8 (1927).
- [9]: **J.B. Phillip**, P. Majewski, L. Alff, A.Erb, R. Gross, *Phs. Rev.*, B28, 2003, 1444 .p.13
- [10]: **W.G. Cady**, *Piezoelectricity*, McGraw-Hill, New York (USA), (1946).
- [11]: **H. Abdennouche, K. Hassani**, (2014), détermination de la limite de substitution dans le système $\text{SrTiO}_3\text{-NaF-MgF}_2$, Mémoire de Master, Université A. MIRA - Béjaïa, Béjaïa.
- [12]: **C.D. Chandler, C. Roger**, *M.J. Hampden-Smith, Chem. Rev.* 93 (1993) 1205.
- [13]: **R.L. Hines**, (1997), "Atomistic simulation and ab-initio studies of polar solids", thèse de doctorat, University of Bristol, Angleterre.
- [14]: **F.Z. Fadil**, T. Lamcharfi, F.Abdi, and M.Aillerie, *Cryst.Res. Technol.* 46 4, 368 – 372 (2011).

- [15]: **A.Khareif**, (2012), Synthèse, caractérisation et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_xCa_x [(Zr_yTi_{1-y})_{0.75}(Sb)_{0.25}]O_3$, Mémoire de Magister, Université Mentouride Constantine, Constantine.
- [16]: **H. Saoudi**, (2018), Synthèse et caractérisation des matériaux $La_{0.8}Ca_{0.1}Pb_{0.1}Fe_{1-x}CO_3(0.00 \leq X \leq 0.20)$: Application dans le domaine de capteurs de gaz de NH_3 et CO , Thèse de doctorat, Université Aix Marseille et de l'Université de Sfax, Tunisie.
- [17]: **J. M. Rondinelli, N. M. Caffrey**, Materials Department, University of California, Santa Barbara, California(2008) 93106-5050.
- [18]: **C.Y. Benaissa**, (2018), Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC₃ Etude du premier principe, Thèse, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Mostaganem.
- [19]: **N. Bensemma**, (2013), synthèse, caractérisation et étude structural de nouveaux matériaux ferroélectriques classiques ou relaxeurs, thèse de doctorat, université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene Bab Ezzouar, Alger.
- [20]: **R.L. Moreira**, A. Dias, J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 1617.
- [21]: **C. Carrétéro**, (2010), hétéro structures d'oxyde de structure pérovskite : propriétés structural et électronique de l'interface $LaAlO_3 / SrTiO_3$, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie, France.
- [22]: **M. Rezaiguia**, (2018), Etude des Propriétés Structural Electroniques et Magnétiques de Pérovskites $PrXO_3$ (X=Cr, Mn, Fe, V), thèse, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mostaganem.
- [23]: <https://www.ceramtec.fr/materiaux-ceramiques/ceramique-piezoelectrique/bases/>
- [24]: **L.Hamzioui**, (2013), Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $Pb_{0.98}Ca_{0.02} [(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5},Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$ effet du dopage, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, Biskra.
- [25]: **M. Bousquet**, (2010), Croissance, caractérisations, et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, thèse, Université de Limoges, France.
- [26]: **F. Jean**, (2013), Elaboration et caractérisation de couches minces et d'objets nanométriques de pérovskite sans plomb $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, thèse de doctorat, Université de limoges, France.
- [27]: **F. L. R. LEPRINCE-RINGUET**, «Matériaux ferromagnétiques usuels,» Techniques del'ingénieur, 1994.

- [28]: **D. Benbella**, (2019), modélisation des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des doubles pérovskites type A_2MnXO_6 , thèses de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mostaganem.
- [29]: **C. E. Ciomaga**, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia and L. Mitoseriu, Oxygen deficiency and grain boundary-related gain relaxation in $Ba(Zr,Ti)O_3$ ceramics, *J. Appl. Phys.* 110, 114110 (2011).
- [30]: **E.A.R. Assirey**, *Saoudi Pharmaceutical Journal* 27(2019) 817-829.
- [31]: **R. Safi, H. Shokrollahi** / *Progress in Solid State Chemistry* 40 (2012) 6e15.
- [32]: **H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki** . 1988. *J. Electrochem. Soc.* 135:529–33.
- [33]: **C. Shi, L. Meidong, L. Churong, Z. Yike, Da Costa, J.** Investigation of Crystallographic and Pyroelectric Properties of Lead-Based Perovskite-Type Structure Ferroelectric Thin Films. *Thin Solid Films* 2000, 375 (1), 288–291.
- [34]: **Y. Bai, T. Siponkoski, J. Peräntie, H. Jantunen, J. Juuti**, Ferroelectric, Pyroelectric, and Piezoelectric Properties of a Photovoltaic Perovskite Oxide. *Appl. Phys. Lett.* 2017, 110 (6), 063903.
- [35]: **N. Sadakata** et al 1987 *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 1209.
- [36]: **R. Kamel**, (2008), synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $La_{1-x}M_xCrO_3$ (M=Sr et Ce), thèse de doctorat, université Mentouri de constantine, constantine.
- [37]: **F.Z. Fadil**, (2012), Synthèse et caractérisation des matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de fabrication de fibres cristallines, thèse de doctorat, Université Sidi Mohamed Ben Abdallah de Fès, Morocco.
- [38]: **D. Talantikite**, (2008), synthèse et caractérisation de phases oxyfluorées dérivées de pérovskites $ATiO_3$: A= Ca, Sr, Ba, thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Bab Ezzouar, Alger.
- [39]: **K. Bounab**, (2015), Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, thèse de doctorat, Université Mohamed khider Biskra, Biskra.
- [40]: **N. Khellaf**, (2018), Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatalyseur composite $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3/TiO_2$ vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif-1, Setif.
- [41]: **D. Boukechira, N. Boufroua**, (2005), Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte à base de Nickel de type : Pérovskite, Mémoire de magister, Université de Jijel, Jijel.
- [42]: **A. Haliouche**, (2015), Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $LaCO_{0.9}Fe_{0.1}O_3$, mémoire magister, Université Mohamed kheider Biskra, Biskra.



Chapitre II
Le Cadre Théorique

I. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par L.H. Thomas et E. Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de P.Hohenberg, W.Kohn et L.Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes traditionnelles de calcul de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité électronique est fonction de trois variables seulement ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les effets de spin) c'est la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. En 1998, Walter Kohn (1923) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité » [1].

II. Fondements de la chimie quantique

II.1 Equation de Schrödinger

La chimie quantique repose essentiellement sur les méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger, qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux d'un système moléculaire. Cette équation dans le cas stationnaire indépendante du temps s'écrit :

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

Où

- \hat{H} est l'opérateur hamiltonien non relativiste du système.
- Ψ est la fonction d'onde du système.
- E est l'énergie totale du système.

II.2 Opérateur Hamiltonien

L'hamiltonien exact d'un système comportant N noyaux et n_e électrons, où les noyaux sont désignés par A et B et les électrons par k et l , s'écrit [2]:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{m_e} \cdot \nabla_k^2}_{\text{opérateur cinétique des électrons}} - \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}}}_{\text{opérateur d'attraction des électrons par les noyaux}} + \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{kl}}}_{\text{opérateur de répulsion entre les électrons}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{M_A} \nabla_{R_A}^2}_{\text{opérateur cinétique des noyaux}} + \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\text{opérateur de répulsion entre les noyaux}} \quad \text{II.2}$$

Cette équation ne peut être rigoureusement résolue que pour les systèmes mono-électroniques. La description de systèmes plus complexes nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre d'approximations.

III. Approximations de bases

III.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon *Born-Oppenheimer* (**Max Born** (1882-1970) et **Robert Oppenheimer** (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d'une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur l'approximation adiabatique connue sous le nom « approximation adiabatique de BO » qui repose sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux.

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. Donc, le mouvement des noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante. Cette approche conduit à un hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux.

Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{e-n} \quad \text{III.3}$$

Avec

\hat{T}_e : L'énergie cinétique des électrons.

\hat{V}_e : L'énergie de répulsion entre des électrons.

\hat{V}_{e-n} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

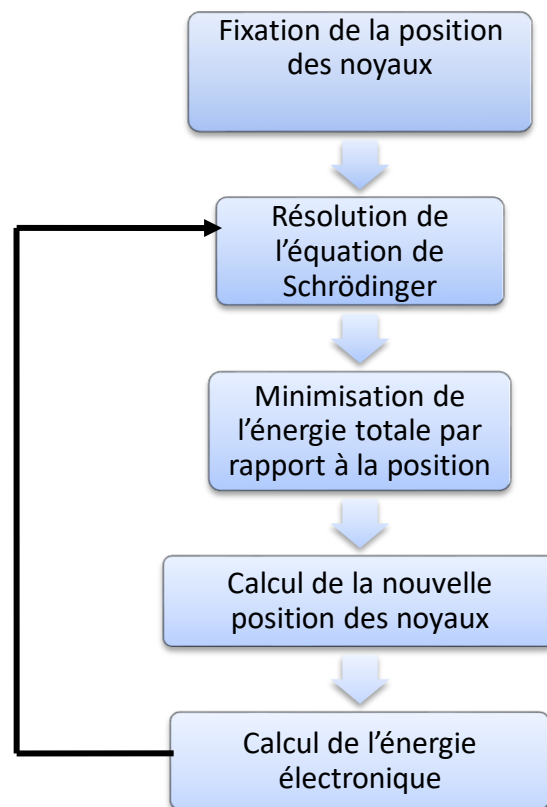


Figure II.1 : Mise en œuvre d'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer [3].

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation [3].

III.2. L'approximation des électrons indépendants

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, l'approximation à un électron consiste à globaliser les interactions individuelles électron-électron et à écrire que chaque électron évolue dans un potentiel moyen (ou champ moyen) résultant de la présence de l'ensemble des autres électrons. Cette approximation donc ramène le problème de plusieurs électrons en

interaction à celui d'un seul électron. Le modèle est qualifié de particules indépendantes car l'interaction entre deux particules n'existe plus. Toutes les méthodes qui adoptent l'approximation à un électron s'appuient sur le modèle de particules indépendantes à fin d'écrire l'équation de Schrödinger à un seul électron (mono-électronique) :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}_1) \right\} \varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_1) \text{ II.4}$$

Où $V_{\text{eff}}(\vec{r}_i)$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l'*i*ème électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons et $\varphi_i(\vec{r}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique. On peut alors définir un Hamiltonien électronique approché :

$$\hat{H}_{el, \text{approche}} = \hat{H}_{el}(1) + \hat{H}_{el}(2) + \dots + \hat{H}_{el}(n) \text{ II.5}$$

La conséquence de cette approximation est alors que la fonction d'onde totale peut-être considérée comme le produit des solutions mono-électroniques de cette équation, on écrit [4] :

$$\Psi_{\text{totale}} = \Psi(1) \cdot \Psi(2) \dots \Psi(n) \text{ II.6}$$

III.3. L'approximation LCAO

La détermination analytique des orbitales est en générale impossible. On applique alors le principe des variations pour chercher des orbitales approchées dont la forme mathématique est facilement manipulable. L'approximation la plus répandue consiste à considérer que les orbitales moléculaires peuvent en bonne approximation être simulées par des Combinaisons Linéaires des Orbitales Atomiques des atomes constituant la molécule. Elle porte la dénomination CLOA en français, LCAO en anglais. C'est évidemment une approximation, mais les calculs montrent qu'elle est raisonnable et fournit des résultats qualitativement corrects.

On écrit une orbitale moléculaire (OM) ϕ_i comme une somme d'orbitales atomiques (OA) pondérées par des coefficients numériques :

$$\phi_i = \sum_p C_{pi} \cdot \chi_p \text{ II.7}$$

Où χ_p les sont les orbitales atomiques des deux atomes.

Les C_{pi} sont les coefficients LCAO. Ils sont tels que l'énergie électronique calculée est la plus basse possible [5].

IV. Méthodes de calcul

Les recherches théoriques et expérimentales dans le domaine des sciences des matériaux ont connu un grand progrès, grâce à l'apport précieux de la physique numérique, qui a permis la découverte de techniques de calculs performantes. Ces techniques sont basées sur des méthodes de calcul qui appartiennent à trois catégories.

- les méthodes empiriques utilisant les données expérimentales.
- les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- Les méthodes ab-initio (de premier principe), utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Ces méthodes nous permettent de faire un calcul de structure de bandes d'énergie, d'où la détermination des propriétés électroniques des solides [6].

❖ Méthodes ab initio

Les paramètres ajustés aux résultats expérimentaux ne sont pas utilisés. Les calculs sont généralement plus complexes nécessitant de gros moyens informatiques. Les calculs ab-initio proviennent, soit des méthodes de Hartree Fock (et post-Hartree Fock) utilisant la fonction d'onde pour décrire le système quantique, soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui utilise la densité électronique. Le principal avantage de la DFT est l'économie du temps de calcul [7].

IV.1. La méthode de Hartree-Fock

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono-électroniques. La méthode de Hartree-Fock permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique Ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composée spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1 \alpha(1) & \phi_1 \beta(1) & \cdots & \phi_{N/2} \alpha(1) & \phi_{N/2} \beta(1) \\ \phi_1 \alpha(2) & \phi_1 \beta(2) & \cdots & \phi_{N/2} \alpha(2) & \phi_{N/2} \beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \phi_1 \alpha(n) & \phi_1 \beta(n) & \cdots & \phi_{N/2} \alpha(n) & \phi_{N/2} \beta(n) \end{vmatrix} \quad \text{II.8}$$

Fock eut l'idée de corriger la méthode de Hartree en utilisant le principe variationnel dans laquelle la fonction d'onde approchée est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater. La répulsion coulombienne électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte seul son effet moyen est inclus dans le calcul. Des développements supplémentaires sont nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes poly-électroniques. La méthode de Roothaan est basée sur la méthode LCAO ("linear combination of atomic orbitals") qui décrit les orbitales moléculaires en terme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Les orbitales atomiques utilisées pour représenter les orbitales moléculaires constituent ce qui est appelé les "bases " du système; plus ces bases sont étendues plus les orbitales moléculaires seront proches de celles obtenues en résolvant directement les équations HF, avec la limite HF pour des bases de dimensions infinies. La carence majeure de la méthode HF est le manque de corrélation électronique [8].

❖ Limites des méthodes Hartree-Fock

Le défaut principal de la théorie HF est le traitement inadéquat de la corrélation entre les mouvements des électrons, qu'on appelle la *corrélation électronique*. Plus précisément, puisque HF utilise une fonction d'onde de particules indépendantes, la corrélation instantanée entre les électrons de spins opposés n'est guère prise en compte. En ce qui concerne les électrons de même spin, ils sont partialement corrélés par la construction antisymétrique de la fonction d'onde électronique, mais pas complètement. Cela fait que les électrons s'approchent généralement trop et, par conséquent, la répulsion électron-électron est sur estimée. L'effet final est que l'énergie HF est toujours supérieure à l'énergie exacte non-relativiste, même dans la limite des ensembles de bases complètes (CBS, pour l'anglais Complete Basis Set). La différence est définie en tant qu'énergie de corrélation.

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad \text{II.9}$$

Dans une réaction chimique, les variations de l'énergie électronique totale sont du même ordre de grandeur que l'énergie de corrélation. En général, l'énergie de corrélation change de façon significative, en particulier dans les processus chimiques où le nombre de paires d'électrons change. En conséquence, les calculs HF donnent de bons résultats pour : les réactions isodesmiques, (car les erreurs de corrélation s'annulent des deux côtés : réactants et produit de réaction), et pour la localisation de l'équilibre des structures (à 0.1 Å près pour les longueur et à 1° près pour les angles). Les fréquences vibrationnelles se situent d'habitude dans les 10%. Néanmoins, pour les énergies relatives, dans la plupart des cas, on exige des calculs plus précis [9].

Le terme de l'énergie de corrélation électronique peut être calculé d'une manière efficace par les méthodes Post-HF. Les deux familles importantes de méthodes qui ont été développées sont celles d'interaction de configurations (CI) et la théorie des perturbations Moller-Plesset d'ordre n (MPn) et les méthodes DFT [10].

IV.2. Méthodes Post Hartree-Fock

IV.2.1. Interactions de configurations

La méthode des interactions de configuration (IC, en anglais configuration interaction, CI) consiste à optimiser une fonction d'onde formée d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. Elle prend en compte la corrélation dynamique. Relevons qu'il existe deux types de corrélation :

- La corrélation de coulomb qui correspond à des spins antiparallèles.
- La corrélation de Fermi qui correspond à des spins parallèles.

Les déterminants d'IC en référence au déterminant Hartree-Fock.

La fonction d'onde s'écrit donc :

$$\Psi = a_0 \Psi_{\text{HF}} + \sum a_i \Psi_i \quad \text{II.10}$$

Après l'étape HF-SCF, dans laquelle orbitales moléculaires OM ont été calculées pour minimiser l'énergie d'une configuration qui sera la configuration de référence. La fonction d'onde Ψ est prise sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants incluant Ψ_0 et d'autres déterminants $\Psi_1 \Psi_2 \dots$ déduits de celui-ci en déplaçant les électrons d'orbitales moléculaires OM initialement occupée dans des OM initialement vacantes.

$$\Psi = a_0 \Psi_0 + a_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2 + \dots \dots \dots \sum a_i \Psi_i \quad \text{II.11}$$

Les Ψ_i permettent de décrire l'état fondamental et les états excités du système ce déplacement d'électrons rappelle le phénomène d'excitation électronique (induit par exemple par absorption d'un photon). On parle donc des déterminants monoexcités (Ψ_1), biexcités (Ψ_2).

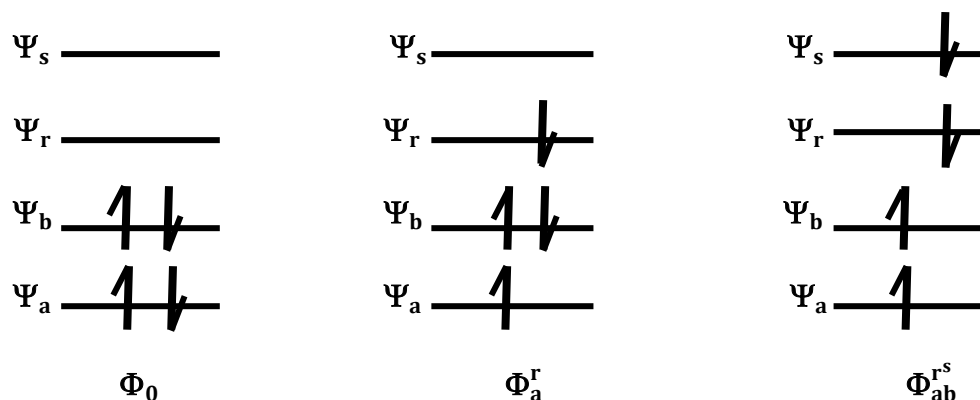


Figure II. 2 : Déterminant correspondant aux états fondamental et excités.

Toute fonction exacte représentant l'état fondamental d'un système à N électrons peut être écrite comme la combinaison linéaire de tous les déterminants à N électrons que l'on peut construire à partir du jeu d'orbitales moléculaires Φ_i .

On peut construire plusieurs déterminants correspondants à des états excités en échangeant une spin-orbitale virtuelle (non occupée) avec une spin-orbitale occupée initialement utilisée dans le déterminant de l'état fondamental. On obtient alors un déterminant mono-excité ou un électron d'une orbitale occupée ψ_a de l'état fondamental a été promu vers une orbitale virtuelle ψ_r (voir Figure II.2). On obtient un déterminant Φ_a^r . De la même façon un déterminant doublement excité peut être construit ou un second électron est promu de ψ_b à ψ_s pour donner Φ_{ab}^{rs} .

Ces déterminants s'écrivent :

$$\Phi_0 = |\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_a \Psi_b \dots \Psi_N\rangle$$

$$\Phi_a^r = |\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_r \Psi_b \dots \Psi_N\rangle$$

$$\Phi_{ab}^{rs} = |\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_r \Psi_s \dots \Psi_N\rangle$$

Les orbitales moléculaires ne sont pas ré optimisées et la méthode des variations conduit à une équation séculaire qui permet d'obtenir les coefficients a_i .

Il y a un grand nombre de configurations, on se limite généralement aux simples et doubles excitations CISD.

Cette méthode permet d'approcher de façon variationnelle les fonctions d'ondes exactes pour les différents états, excités ou fondamental. Dans le cas d'une base complète (de taille infinie) et de la prise en compte de toutes les excitations (on parle de Full CI), la solution obtenue est exacte [11].

IV.2.2. Méthode de perturbation Møller-Plesset

La théorie des perturbations Møller-Plesset s'exprime dans le cadre du développement de type Raleigh-Schrödinger, souvent appelée *Many-Body Perturbation Theory*. Cette théories 'applique lorsque l'hamiltonien H du système peut se décomposer en deux termes : un hamiltonien d'ordre zéro H_0 dont les fonctions propres ψ_i^0 sont connues et dont les valeurs propres E_i^0 ne sont pas trop éloignées des valeurs propres recherchées de H et d'un terme perturbatif $\lambda.V$ supposé petit devant H_0 .

En mécanique quantique, les méthodes perturbatives peuvent être utilisées dans le but d'ajouter des corrections à des solutions utilisant l'approximation des particules indépendantes.

Nous avons ainsi :

$$\begin{cases} H = H_0 + \lambda V \\ H_0 \Psi_i = E_i^0 \Psi_i \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, \infty \quad \text{II.12}$$

Les énergies E_i^0 sont les solutions, choisies orthogonales ou non, de l'hamiltonien non perturbé pour une base complète ; λ est un paramètre déterminant la taille de la perturbation. L'énergie totale corrigée à l'ordre deux est donnée par :

$$E_0 = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{i,j}^{N/2} \sum_{r,s}^{N/2} \frac{2(\langle ir|js\rangle\langle ri|sj\rangle - \langle ir|js\rangle\langle rj|si\rangle)}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad \text{II.13}$$

Les trois termes constitutifs de l'équation (II.13) sont respectivement les corrections d'ordre 0, d'ordre 1 et d'ordre 2. Les indices i et j concernent les orbitales occupées et les indices r et s correspondent aux orbitales virtuelles dans Ψ_{HF} . Suivant la définition de la correction au second ordre, l'énergie totale ainsi calculée sera toujours inférieure à l'énergie HF. Il faut également noter que ces méthodes ne prennent en compte que la corrélation dynamique et qu'il faut faire appel à des méthodes multi-configurationnelles afin d'inclure la corrélation statique [12].

IV.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

La DFT est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(r)$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Le principe fondamental de cette théorie c'est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Du point de vue

historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn d'une part et Kohn et Sham d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui [13].

IV.3.1. Fondements théoriques de la DFT

a. La densité électronique

En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace.

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) dr = N_e \end{cases} \text{ II.14}$$

$\rho(\vec{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire dr défini par \vec{r} . Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X). Finalement on peut remarquer que $\rho(\vec{r})$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux postulats [14].

b. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que pour un potentiel externe donné $V_{ext}(r)$, l'énergie totale E du système à N électrons dans son état fondamental est une fonction unique, de la densité électronique $\rho(r)$ de l'état du solide et peut être écrite sous la forme :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \text{II.15}$$

Où

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \text{II.16}$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ , T est l'énergie cinétique et V_{ee} l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$ et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \text{II.17}$$

ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

Malheureusement, la fonctionnelle $F(\rho)$ n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues [15].

c. Equation de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham ont écrit la densité des électrons comme une densité à une particule, et ont attaché l'énergie cinétique à la densité tenant compte $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ Ils ont utilisé un principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale du système. La formule de Kohn et Sham est donnée par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_{xc}(r) + V_H(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \text{II.18}$$

Avec : $V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} d^3r_1 d^3r_2$ c'est le potentiel de Hartree-Fock.

$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$: C'est le potentiel d'échange et de corrélation.

L'énergie du système s'écrit en fonction des orbitales ψ_i de Kohn-Sham sous la forme :

$$E[\psi_i] = 2 \sum_i \int \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \psi_i d^3r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} d^3r_1 d^3r + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[(R_i)] \text{II.19}$$

Avec : $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$ densité électronique de l'état fondamental.

Les équations de Kohn-Sham sont probablement les plus importantes de la DFT à travers les quelles le traitement du problème à plusieurs électrons en interaction, se réduit à

l'étude d'un système d'électrons indépendants plongé dans un potentiel effectif, qui contient toutes les interactions entre les électrons [16].

IV.3.2. Fonctionnelles utilisées (La Fonctionnelles d'échange et corrélation)

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de *Kohn-Sham* demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $FHK[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $Exc[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations [17,18], ainsi l'approche correctrice *mBJ* [21].

Approximation de la densité locale (LDA)

L'idée de la LDA est de considérer l'énergie d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité au tour de ce point r . Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et de corrélation totale E_{xc} s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule ε_{xc} de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] dr \quad \text{II.20}$$

Dans la pratique, la LDA donne des résultats d'une précision satisfaisante à première vue. Cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation en divisant le matériau en de petits volumes ayant une densité électronique constante. De ce fait, la LDA se révèle très performante pour des systèmes dont la densité varie peu ou lentement. Mais les résultats sont moins bons pour des systèmes où la densité électronique est moins homogène. En particulier, certaines quantités telles que l'énergie de cohésion sont fortement surestimées, d'autres telles que les paramètres de maille et longueur de liaison sont sous-estimées. L'expression des énergies d'échange-corrélation doit donc prendre en compte les variations locales de la densité $\rho(\vec{r})$, d'où le développement de nouvelles méthodes telles que la GGA [19].

a. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation s'est imposée pour améliorer certains problèmes rencontrés dans la LDA pour certaines applications. Elle rend compte du caractère inhomogène du gaz d'électrons et permet d'exprimer l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité de charge $\rho(r)$ mais également en fonction de son gradient $\nabla(r)$. L'énergie d'échange et de corrélation prend alors la forme :

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

Où $f_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ est une fonction de la densité locale et de son gradient.

L'approximation GGA est connue par ses meilleurs résultats que la LDA. Elle a fait ses preuves, notamment pour les systèmes magnétiques où les fortes variations de densité électronique sont décrites plus correctement [20].

b. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par *Becke* et *Johnson*, a été récemment publiée par *Tranet Blaha*. Ils'agit du potentiel mBJ (dit aussi le potentiel TB : *Tran-Blaha*) qui a été implémenté dans la dernière version du code Wien2k.

Tranet Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par *Becke* et *Johnson*(BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO). Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous estimées.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) propose par *Tranet Blaha* la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{r}{\rho_{\sigma}(r)}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{r}} \quad \text{II.22}$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \left| \psi_{i,\sigma}(r) \right|^2 : \text{est la densité des électroniques.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \Psi_{i,\sigma}(r) : \text{est la densité de l'énergie cinétique.}$$

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) : \text{est le potentiel de Becke Roussel.}$$

Le potentiel de *Becke-Roussel* (BR) qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme x_{σ} dans la dernière équation a été déterminé à partir de

$\rho_\sigma(r)$, $\nabla\rho_\sigma(r)$, $\nabla^2\rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$ tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{II.23}$$

Dans l'équation (II. 24), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la

$$\text{moyenne de } \frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)} : c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{II.24}$$

α et β sont des paramètres ($\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{\frac{1}{2}}$), V est le volume de la cellule unitaire du système [21].

IV.4. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées (APW) a été développée par Slater en 1937. Elle est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin (MT) (les figures II-3 et II-4) est donc de diviser l'espace en deux régions :

- i) une première région (S) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales.
- ii) une seconde région (I), dite interstitielle, se situant entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases sont des ondes planes.

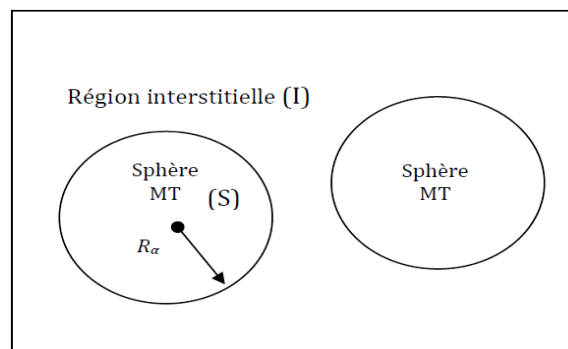


Figure II.3: Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW.

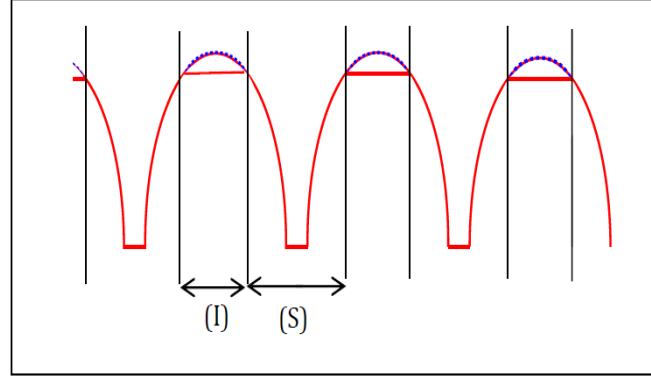


Figure II.4 : Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad \text{II.25}$$

où Ω est le volume de la maille unitaire, $C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} sont les coefficients de développement, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, \mathbf{K} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), \mathbf{G} est le vecteur de l'espace réciproque et $U_l(r)$ est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{II.26}$$

Avec V : la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par cette équation sont automatiquement orthogonales à chaque état du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad \text{II.27}$$

où u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 .

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients $C_{\mathbf{G}}$ des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^{-1}}{\Omega^2 u_1(R_{Mt})} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} J_1(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| R_{Mt}) Y_{lm}(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad \text{II.28}$$

où l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère R_{MT} .

Les coefficients A_{lm} contiennent le terme u_l au dominateur, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles u_l s'annule à la limite de la sphère, et par conséquent, les coefficients A_{lm} divergent. De plus, si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent se produire, c'est le problème de l'asymptote [23].

❖ La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW développée par Anderson et élaborée par Slater. Constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallin [22]. Dans la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)Y_{lm}(r)$, les fonctions U_l sont déterminées comme dans la méthode APW, et la fonction $U_l(r)Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{II.29}$$

En cas non-relativiste, les fonctions radiales et leurs dérivées assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Ainsi, les fonctions d'onde augmentée deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II.30}$$

B_{lm} : sont des coefficients qui correspondent à la fonction $U_l(r)$.

Si on veut faire une comparaison entre les deux méthodes APW et LAPW on peut mentionner les points suivants:

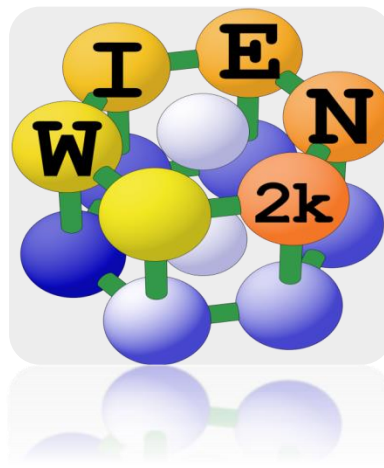
- L'énergie des bandes au point k dans la méthode LAPW est obtenue avec une diagonale unique alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Dans la méthode APW, le problème d'asymptote est résolu par l'addition de la dérivée de la fonction radiale qui assure le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales [24].

❖ Avantages de la méthode LAPW:

Les avantages de la méthode LAPW sont [25]:

- 1- il n'y a pas de problème d'asymptote car la contrainte supplémentaire, c'est-à-dire la continuité de la dérivée, assure le non découlement des ondes planes et des orbitales locales.
- 2- dans les sphères, les fonctions de base de la méthode LAPW ont une meilleure flexibilité que celles de la méthode APW, car on a deux fonctions à la place d'une. Ceci signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphériques.
- 3- les bandes d'énergie précises à un point k donné sont obtenues avec une seule Diagonalisation.
- 4- la convergence est obtenue plus rapidement.
- 5- le temps de calcul est réduit comparativement à la méthode APW.

III.6 Le code Wien2k



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

La procédure de calcul passe par :

a- Initialisation

Dans l'initialisation, la première étape est de créer un fichier d'entrée *case.struct*. Ce fichier contient tous les détails de la structure telle que le type du réseau, le groupe d'espace, les paramètres de maille et les positions des atomes à l'intérieur de la cellule. Après avoir généré le fichier *case.struct* on peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init_lapw*, qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. Les programmes nécessaires sont :

NN : un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f , d'habitude pris égal à 2) et qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifier le chevauchement des sphères muffin tin.

SGROUP : ce programme détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non équivalents et produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié. Le fichier de sortie est appelé *case.struct-sgroup*.

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

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

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

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

b- Calcul auto-cohérent

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

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

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

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

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

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

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

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

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

c- Détermination des propriétés

Après la convergence du cycle *SCF*, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge et les propriétés optiques...etc. [26].

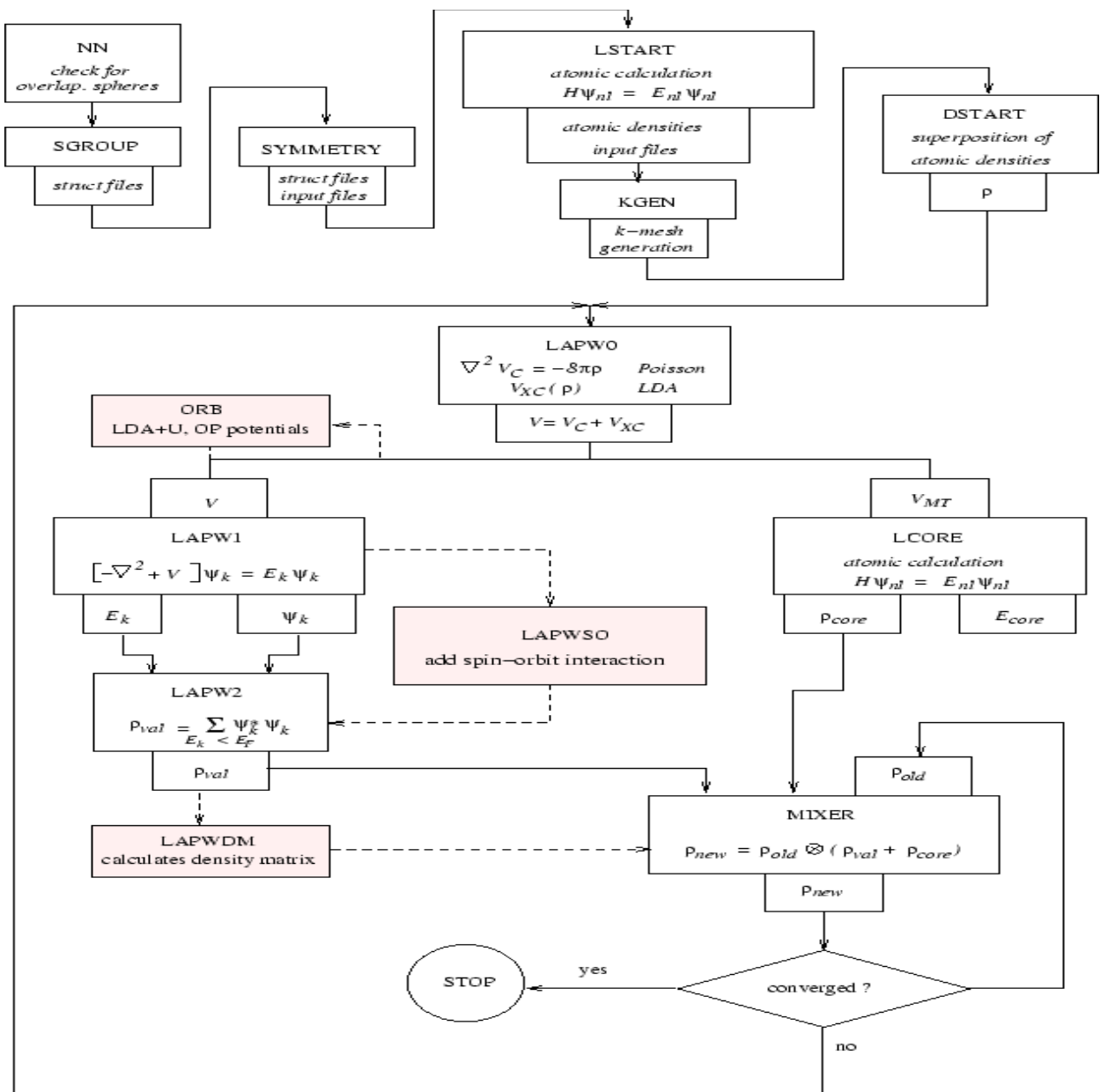


Figure II.5: Organigramme du code Wien2K [26].

Références

- [1] : A.Boudali (2011), Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques LaAlO_3 et XTiO_3 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$), Thèse de doctorat, Université d'Oran, Oran.
- [2] : N. Nebbache (2013), Analyse de la structure électronique et du mode de liaison dans des clusters octaédriques de métaux de transition à l'aide de calculs quantiques, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [3] : A.Bahnes (2014), Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Mémoire de Magister, université d'Oran USTO-MB, Oran.
- [4] : H. Zaari (2015), Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux : Cas de ZnTe , CdFe_2O_4 et MgB_2 , Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Rabat, Maroc.
- [5] : http://uel.unisciel.fr/chimie/strucmic/strucmic_ch07/co/apprendre_ch07_04.html .
- [6] : M.Kolane (2017), Structure électronique et propriétés magnétiques de nitrures de métaux de transition : Etude de premier principe, Mémoire de Master, Université M'Hamed Bougarade Boumerdes, Boumerdes.
- [7] : A. Kherrouba (2010), Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine.
- [8] : R.Bounehas (2014), Approche qualitative de la relation structure activité dans des dérivés bioactives de 1, 2,3-triazine, Mémoire Master, Université Med Khider Biskra, Biskra.
- [9] : L. Jeloica (2006), Etude ab initio des mécanismes réactionnels dans la phase initiale du dépôt par couches atomiques des oxydes à moyenne et forte permittivité, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, France.
- [10] : H.Chemouri (2011), Etude théorique des réactions diels-alder : régiosélectivité, stéréosélectivité, effet de solvant et de catalyseur, Thèse doctorat, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, Tlemcen.
- [11] : R. Djemil (2016), Cours de la Chimie Informatique Master 2, Chimie physique, Université 08 Mai 1945 Guelma, Guelma.
- [12] : Y. Djebli (2008), Calculs des propriétés magnétiques de nouveaux composés à base de Platine, Mémoire Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine.
- [13] : K.Haddadi (2013), Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés anti pérovskites de type XNCa_3 , Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, Sétif.

- [14] : M. Khaiat (2019), Etude ab-initio principes des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques de pérovskite SrTiO_3 de type-cubique, Mémoire Master, Université Mohamed Boudiaf Msila, Msila.
- [15] : Y. Benallou (2014), Etude et optimisation des propriétés structurales et électroniques du matériau pérovskite SrTiO_3 : Applications aux capteurs de pression, Thèse Doctorat, Université Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbes, Sidi Bel-Abbes.
- [16] : L.Khaber (2015), Caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique sous haute pression et son effet sur les propriétés électroniques et optiques de SrTiO_3 , Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif.
- [17] : S. Benotmane (2013), Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO_3 , Mémoire de master, Université Tahar Moulay, Saida.
- [18] : A. Aaeid (2010), Etude ab-initio et dynamique moléculaire des propriétés structurales et thermodynamiques de la calcite et witherite sous hautes pressions, Thèse de doctorat, Université de Lille1, France.
- [19] : E. Bruyer (2012), Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanides) et d'hétéro structures $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$, Thèse Doctorat, Université d'Artois, France.
- [20] : H. Yahi (2016), Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $d_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, Thèse Doctorat, Université 8 mai 1945 Guelma, Guelma.
- [21] : Z. Mouissat (2018), Etude des propriétés électroniques des semi-conducteurs ternaires (III-V), Mémoire Master, Université Mohamed Boudiaf -M'SILA, M'SILA.
- [22] : S. Asme (2017), Propriétés électroniques, structurales et optiques des pérovskites ternaires (phases de CsGeBr_3) par les méthodes de premiers principes, Mémoire Master, Centre Universitaire Belhadj Bouchaïb d'Ain-Temouchent, Ain-Temouchent.
- [23] : R.Rahmani (2018), Calcul des propriétés électroniques et magnétiques des pérovskites conductrices de type ABO_3 et leurs solutions solides par la théorie de la fonctionnelle densité, Thèse Doctorat, Université Oran 1 Ahmed ben Bella, Oran.
- [24] : R.Mansouria (2018), Etude des propriétés structurales électroniques et magnétiques de pérovskites PrXO_3 (X=Cr, Mn, Fe, V), Thèse Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Mostaganem.
- [25] : S. benotmane (2013), Etude Abinitio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO_3 , Mémoire Master, Université Dr. Tahar Moulay de Saida, Saida.

[26] : O.Youb (2019), Etude abinitio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux anti pérovskites, Thèse Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Mostaganem.

Chapitre III

*Etude des propriétés structurales,
électroniques de l'oxyde PbTiO_3*

I. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons nos résultats concernant les propriétés structurales, électroniques d'oxyde $PbTiO_3$. Le titanate de plomb ($PbTiO_3$) est un matériau ferroélectrique classique, qui possède d'excellentes propriétés diélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques et appartient au groupe pérovskite ABO_3 , ayant une structure tétragonale $P4mm$ à température ambiante, Parmi tous les membres de la famille des pérovskites, le titanate de plomb présente la distorsion tétragonale la plus élevée ($c/a \sim 1,064$) ce qui le rend remarquable par rapport aux autres. Cette distorsion tétragonale correspond à la polarisation spontanée la plus élevée (P_s) parmi toutes les pérovskites ferroélectriques. On a signalé que le coefficient de polarisation spontanée (P_s) et le coefficient pyroélectrique des couches minces de $PbTiO_3$ étaient aussi élevés que $86\mu C/cm^2$ et $250\mu C cm^{-2} K^{-1}$, respectivement, avec une constante diélectrique à basse température ambiante $\epsilon_r \sim 150$ par rapport à ceux des autres couches minces filmer les matériaux ferroélectriques faisant l'objet de l'enquête[1]. Il a une température Curie élevée ($T_c=490^\circ C$) [2]. Ces caractéristiques en font un candidat intéressant pour beaucoup d'applications, par exemple : capteurs ultrasoniques, déclencheurs micro et condensateurs multicouches [3, 4].

$PbTiO_3$ subit une transition structurelle de premier ordre à 763 K dans une structure paraélectrique cubique de $Pm\bar{3}m$, comme le montre la figure III.1. Le Comportement de transition de phase est de nature déplaçant car l'atome central de Ti et les atomes d'oxygène sont déplacés de leur position centro-symétrique de la forme cubique [5].

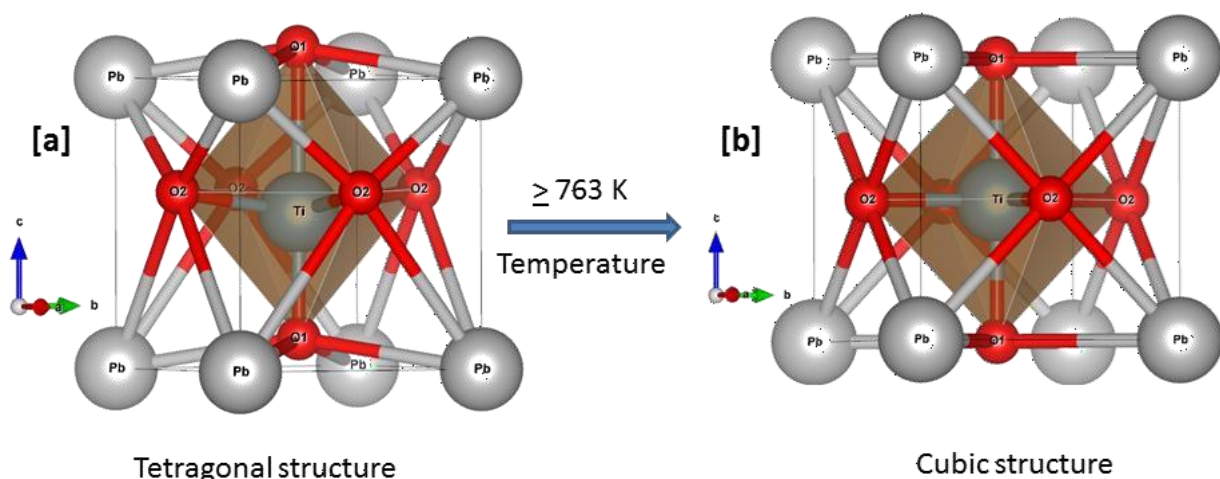


Figure III.1 : Schéma des structures $PbTiO_3$ où (a) Tetragonal, et (b) Cubic structures sont montrées après transition de phase à la température de 763 K [5].

II.1 Détail de calcul

Nous avons calculé les propriétés structurales et électroniques de la pérovskite cubique PbTiO₃ en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW)[6], implémentée dans le code wien2k[7], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[8], en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof[9]. Enfin pour décrire la structure de bande de notre matériau, nous avons introduire le potentiel développé par Tran et Blaha dite « Potentielle modifiée de Becke-Johnson TB-mBJ » [10].

II.2 Tests de convergence

Dans la méthode (FP-LAPW), la maille unitaire est divisée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} , (ii) la région interstitielle (la région restante). La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des différents paramètres importants, qui influent directement sur la précision et le temps du calcul :

1- Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (u.a). Le choix des R_{MT} est basé sur deux critères :

- S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons dans la sphère (Muffin-tin).
- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Les valeurs de R_{MT} utilisées pour Pb, Ti et O sont 2.8, 2.0 et 1.65 respectivement, ce qui représentent un bon choix pour notre calcul.

2- Le nombre de points k (K_{pt}) considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

3- Le paramètre de coupure $R \cdot K_{max} = R_{MT}^{min} * K_{max}$, d'où : R_{MT}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

Dans ce genre de calculs, et dans le but d'avoir une bonne performance de calcul et par conséquent une bonne précision des résultats, les deux paramètres $R \cdot K_{max}$ et K_{pt} , doivent obéir aux tests appelés « tests de convergence » ($E = f(k_{pt})$ et $E = f(R \cdot K_{max})$) afin de les désigner soigneusement en assurant une bonne convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision.

- Test 01 ; on fixe la valeur de $R \cdot K_{max}$ égale à 6.00 et on varie les valeurs du nombre de points k_{pt} allant de 20 à 165, et pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale du système (voir tableau III.1), et on trace la courbe $E = f(k_{pt})$ représentée sur la figure III.2.

L'analyse de cette figure, nous permet de choisir sans aucune ambiguïté la valeur $K_{pt} = 120$ comme paramètre pour nos calculs.

- Test 02 ; Après la détermination du nombre de points k, on fixe cette dernière à la valeur de 120 et on varie $R_{K_{max}}$ de 5 à 7, et pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale du système (voir tableau III.2), et on trace la courbe $E = f(R_{k_{max}})$ présentée sur la figure III.3.

Remarque : Tous les résultats des différents cycles SCF, sont obtenus avec une condition de convergence de l'ordre de $10^{-4}Ry$ ($\Delta E = 0.0001Ry$).

Tableau III.1 : L'étude de convergence de E vs nkpt ($R_{K_{max}} = 6$).

NKpt		E(Ryd)
7 7 7	20	-44016,9013
9 9 9	35	-44016,90625
11 11 11	56	-44016,9041
13 13 13	84	-44016,9066
15 15 15	120	-44016,9083
17 17 17	165	-44016,9091

Tableau III.2 : L'étude de convergence de E vs RKma(nkpt= 120).

$R_{k_{max}}$	E(Ryd)
5	-44016,87
5.25	-44016,88
5.5	-44016,8863
5.75	-44016,8951
6	-44016,9013
6.25	-44016,9053
6.5	-44016,9075
6.75	-44016,9082
7	-44016,9083

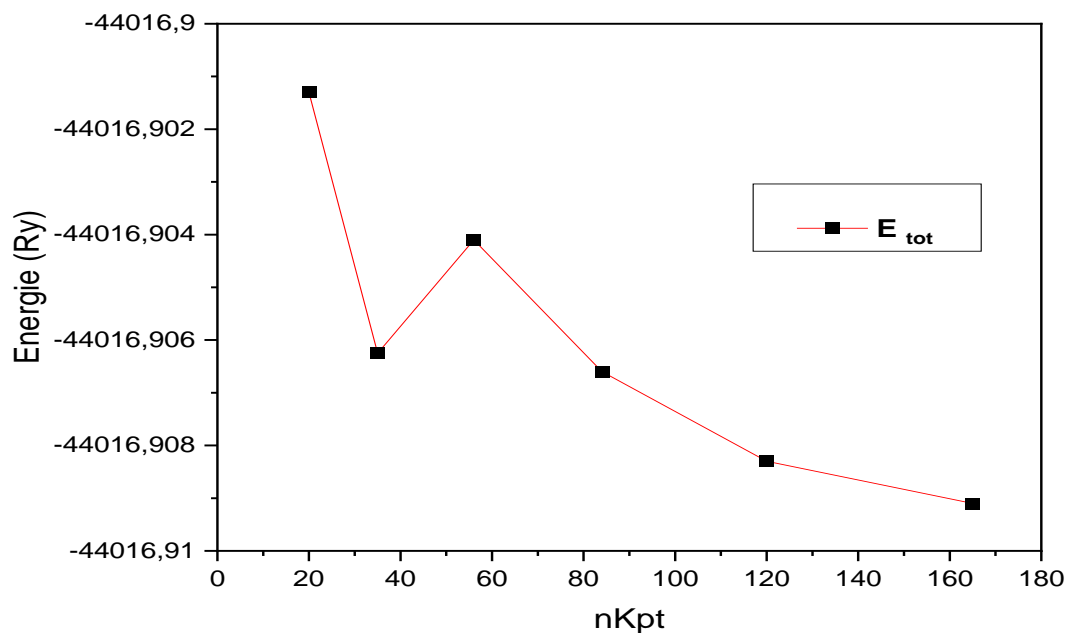


Figure III. 2 : La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k .

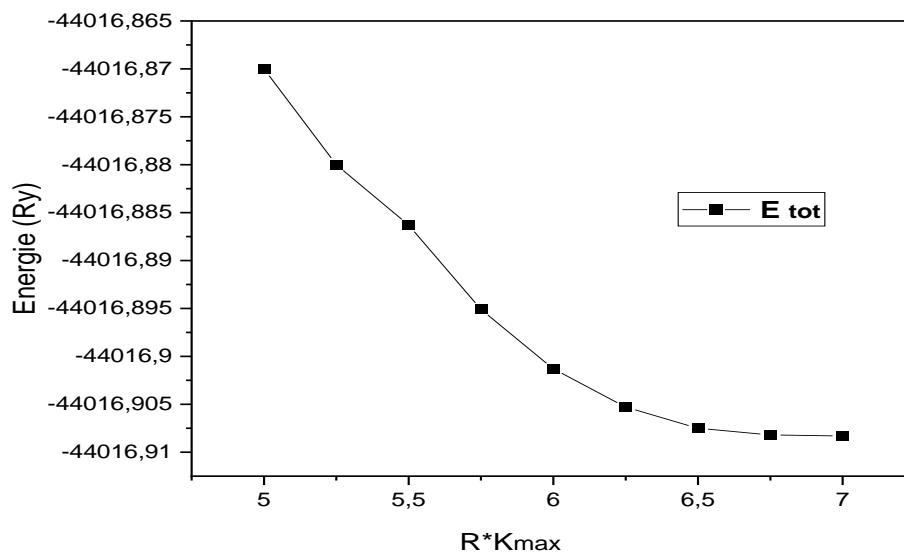


Figure III. 3 : Etude de la convergence de l'énergie en fonction de $R \cdot K_{\max}$ (RK_{\max}).

Des deux figures III.2, III.3 précédentes, nous déduisons que la valeur du paramètre $R_{K_{\max}}$ et K_{pt} choisis sont 7 et 120 respectivement, cette valeurs nous donnent un bon résultat pour tous les étapes de cette étude, pour le calcul des propriétés structurales et électroniques de PbTiO_3 .

II.3. Propriétés structurales de PbTiO₃

Une étape très importante dans un calcul *ab initio* réside dans la détermination des propriétés structurales d'un matériau pour acquérir le plus d'informations sur leurs propriétés du point de vue microscopique, en obtenant ces informations (paramètre d'équilibre), cela nous permet de comprendre d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, thermodynamiques, magnétiques, optiques etc....).

Au début, notre travail consistait à étudier les propriétés structurales du matériau PbTiO₃ dans la structure cubique $Pm\bar{3}m$, avec paramètre de maille $a = 3.9692(\text{Å})$ et positions atomiques Pb (0, 0,0), Ti (0.5, 0.5, 0.5), O (0.5, 0.5, 0)[11]. (Voir figure III.4) appartenant à la famille des Pérovskites, dont la formule est ABO₃.

Le type de structure étudié :

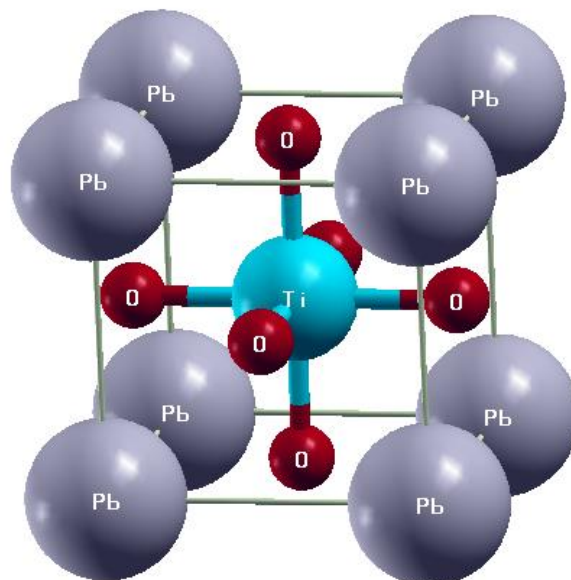


Figure III.4 : Schéma de structure cubique de PbTiO₃.

Cette étape a été réalisée, les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LAPWavecl'approximation GGA. La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales à savoir les paramètres de maille, le volume et les positions atomiques pour le système cubique, consiste à mesurer l'évaluation de l'énergie totale du système en fonction de volume ($f(V)=E$). La variation de l'énergie en fonction du volume nous donne naissance l'équation d'état de Murnaghan[12], donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} + \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} + 1 \right] \quad (1)$$

où E_0 , V_0 , B_0 et B_0' sont les valeurs à l'équilibre de l'énergie totale, du volume, du module de compression et de la dérivée du module de compression par rapport à la pression, respectivement.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E(V)$:

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B_0' P}{B_0} \right]^{\frac{1}{B_0'}} \quad (2)$$

Le module de compression B est déterminé par la courbure de la courbe $E(V)$:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3)$$

La dérivée, par rapport à la pression, du module de compression, B' , est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B_0'(B_0'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B} (V - V_0) \quad (4)$$

L'intérêt de cette équation est le calcul du module de compressibilité B_0 , et la variation de la pression en fonction du volume. La courbe de variation de l'énergie en fonction du volume représenté sur la figure II.4. Le paramètre de maille à l'équilibre correspond au minimum de la courbe de variation de l'énergie totale. Dans le tableau II.3, nous avons reporté nos valeurs calculées du paramètre de maille à l'équilibre (a), du module de compression (B_0) et le volume à l'équilibre (V).

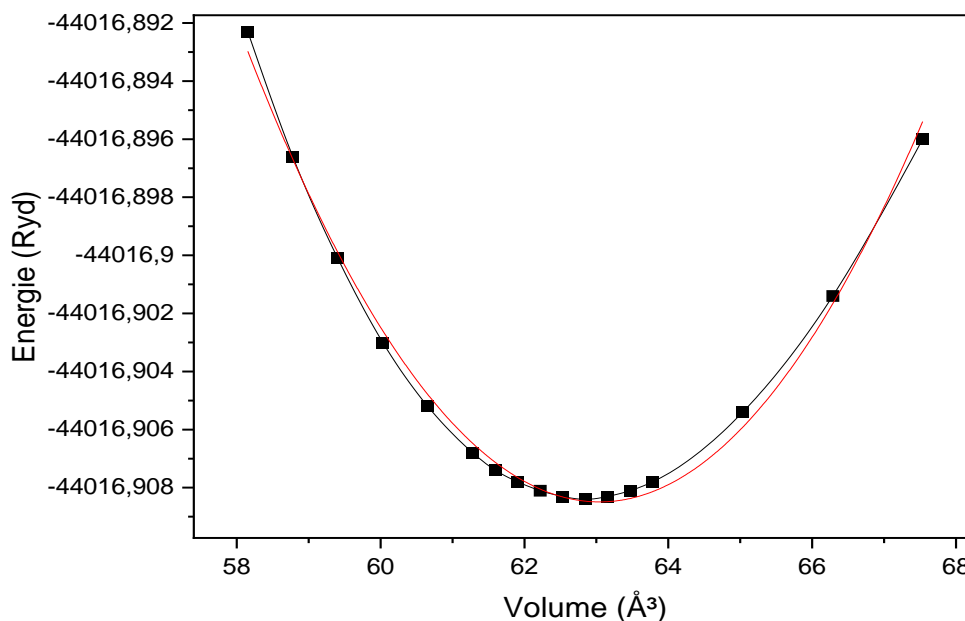


Figure III. 5 : La variation de l'énergie en fonction du volume.

Tableau III.3. Paramètres de maille expérimentaux et calculés (\AA), volume $V(\text{\AA}^3)$,
Le module de compressibilité B_0 (GPa).

$PbTiO_3$	$a(\text{\AA})$	B_0 (GPa)	$V(\text{\AA}^3)$
<i>Expérimentale</i>	3.86 [13]	144[14]	58.69 [13]
<i>Théorique</i>	3.97	189	62.84

Notre valeur calculée de la constante du réseau de $PbTiO_3$ est égale à 3.97 \AA (tab.III.3). elle est en excellent accord avec les valeurs expérimentales obtenue par Renan A.P.Ribeiro and Sergio R.Làzaro [13] (3.86 \AA).La valeur calculée du module de compression de $PbTiO_3$ est égale à 189GPa (tab. III.3) et la valeur expérimentale disponible dans la littérature, 144 GPa [14],sont nettement différente. Pour le volume unitaire à l'équilibre (62.84 \AA^3)est supérieur à la valeur expérimentale obtenue par Renan A.P.Ribeiro and Sergio R.Làzaro [13](58.69\AA^3).

II.4. Propriétés électroniques de PbTiO_3

La structure de bande, la densité de charges et les densités d'états totales et partielles est essentielle et très importante pour l'étude des propriétés électroniques des solides. Nous permettent de savoir le type de matériau, d'analyser la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes du matériau. Ont été calculées avec la solution auto-cohérente bien convergée de FP-LAPW.

a. La structure de bande

La structure des bandes d'énergie donne les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Selon la répartition de ces bandes, il est possible de faire la distinction entre un conducteur, semi-conducteur...etc. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Les calculs des structures de bande du composé PbTiO_3 ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin associée à la structure cubique, calculées à 0 GPa avec les paramètres de maille optimisés en utilisant les deux approximations GGA et la TB-mBJ, Les structures de bandes calculées sont illustrées sur les figures III. 6 et 7.

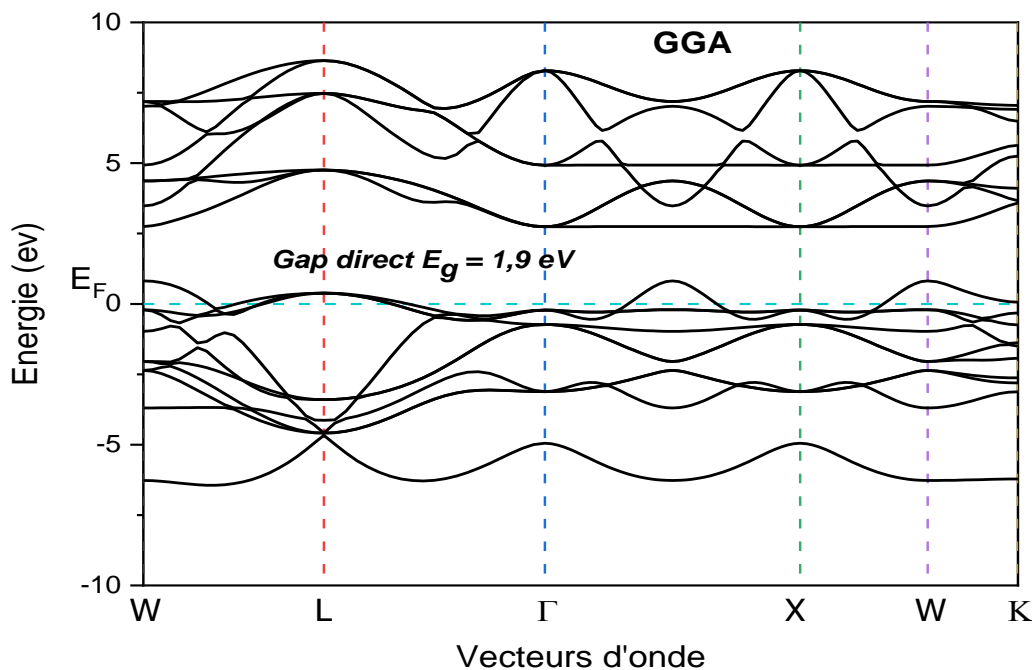


Figure III. 6 : Structures de bande calculées de PbTiO_3 en utilisant GGA.

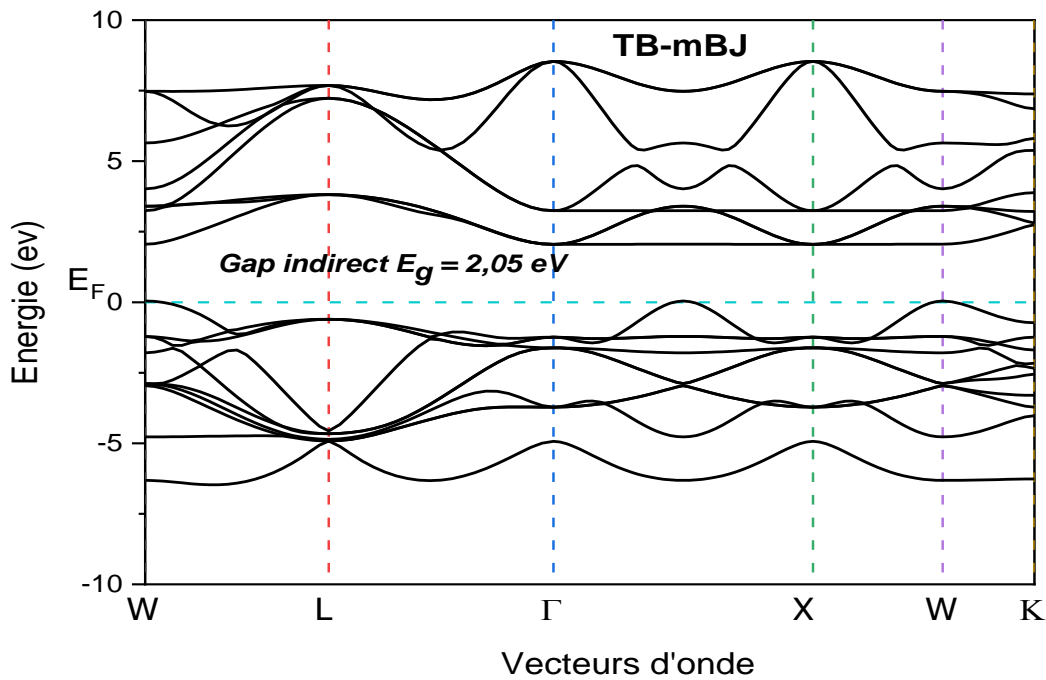


Figure III. 7 : Structures de bande calculées de PbTiO₃ en utilisant GGA-mBJ.

À partir de la structure de bandes de PbTiO₃ (fig. III.6) en utilisant GGA, on remarque que le haut de la bande de valence (VB) est situé au point Γ et que le bas de la bande de conduction (CB) est situé au point Γ , ce qui indique que le PbTiO₃ a une bande interdite directe de $E_g = 1.90$ eV. Par contre l'utilisation du potentiel TB-mBJ (figure III.7), on remarque que une bande interdite indirecte est d'environ 2.05 eV et elle se situe entre point Γ X(BV) et X(BC). Ces résultats de la structure de bande avec les deux approximations utilisées (GGA, TB-mBJ) confirme que le matériau PbTiO₃ est semi-conducteur.

Tableau III.4 : Energies des bandes interdites en eV.

matériau	GGA	TB-mBJ
PbTiO ₃	1.90	2.05 (Γ -X \rightarrow X)

b. L'effet de la pression sur le gap d'énergie

De point de vue théorique, on a trouvé que PbTiO₃ ces composés sont mécaniquement stables sous une pression de 0 à 189 GPa ce qui signifie que cet intervalle de pression modifie la distance interatomique du réseau mais ne provoque aucun changement sur la symétrie. Cependant, les modifications apportées sur la distance interatomique entraînent des déplacements des états électroniques qui modifient par la suite la disposition relative des

bandes d'énergie, ce qui entraîne un élargissement des bandes et donc la variation de l'énergie de gap (fig. III.8).

Tableau III.5. Les valeurs de l'énergie de gap (eV) et le volume (Å³).

Volume (%)	0	-2	-4	-6	-8
Volume (Å ³)	62.5329	61.2822	60.0315	58.7809	57.5302
Gap (eV)	2.05	1.90	1.81	1.67	1.58

A partir de la figure III.8, nous remarquons une relation de corrélation directe entre l'énergie et le volume, de sorte qu'à mesure que nous augmentons la pression, le volume diminue, de sorte que l'énergie diminue progressivement.

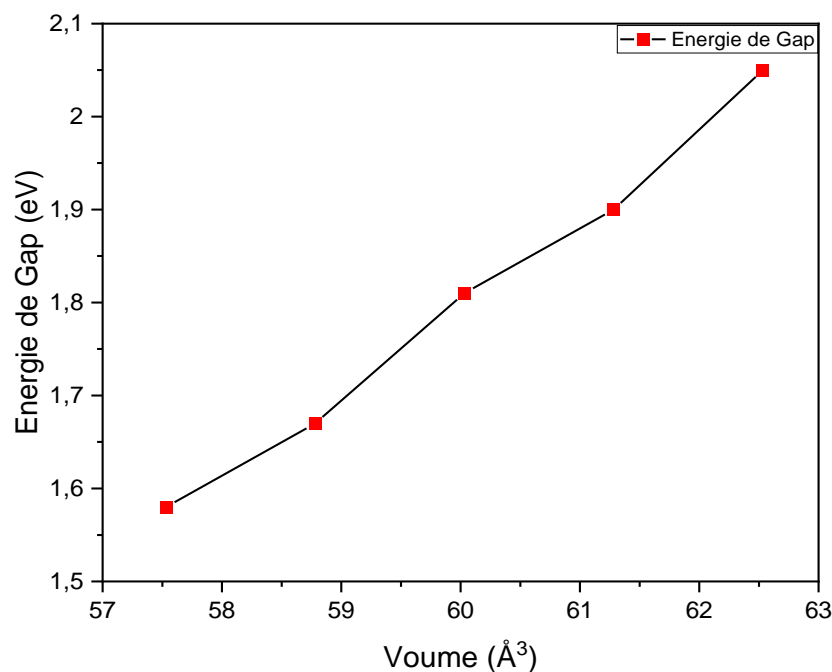


Figure III. 8 : Variation de l'énergie de gap en fonction de volume.

c. Densité d'état électronique (DOS)

La densité d'états d'un solide peut être définie comme un nombre d'états par unité d'énergie, comme la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totales et partielles afin d'analyser et connaître le type d'hybridation, les

différentes interactions et les états responsables de la liaison. Elle permet de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Dans notre étude, nous avons procédé à un calcul des densités d'états totales et partielles pour comprendre d'une façon générale la structure électronique du composé en détail. La densité d'état totale (DOS) et partielle (PDOS) ont été calculées et tracées en utilisant l'approche GGA pour le composé $PbTiO_3$ dans la figure III.9 :

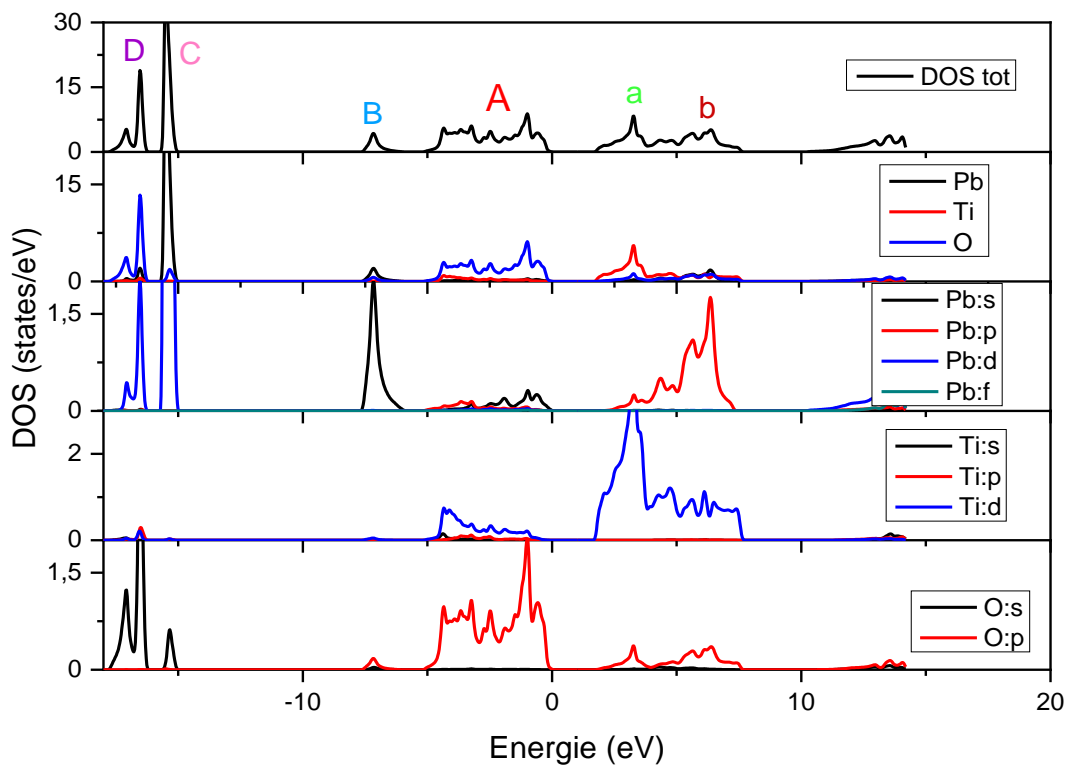


Figure III.9: Densité d'états Totale et Partielle des états de $PbTiO_3$ calculées en utilisant GGA.

La densité d'états calculée pour $PbTiO_3$ est représentée sur la figure II.9 ; Les résultats projetés entrent, -20 et 20 eV, Le niveau de Fermi (E_F) est pris à une énergie de 0 eV. La bande de valence (VB) s'étend de -20 eV à 0 eV, et la bande de conduction (CB) s'étend de 0 eV à 20 eV.

Le pic d'états Pb 5d, en bas de la bande de valence, à -15.34 eV, est très intense. Aussi, pour procéder à une analyse correcte des courbes de densités d'états, nous avons divisé par 5 la densité des états Pd 5d. L'examen des courbes de densités d'états de $PbTiO_3$ montre que la bande de valence de $PbTiO_3$ est constituée de quatre structures :

- ❖ La bande de valence supérieure, notée A, large de 8.84 eV. Elle est due essentiellement aux états O 2*p*, faiblement mélangés à des états Ti 3*d*. Cette hybridation *p-d* est révélatrice du caractère covalent des liaisons Ti-O. Des états Pb 6*s*, en très faible proportion, sont présents en haut de la bande de valence, près du niveau de Fermi. Cette très faible présence d'états du plomb indique que la liaison Pb-O est essentiellement ionique. Les calculs de densités de charge par S. Piskunov *et al.* [15] et S.M. Hosseini *et al.* [16] ainsi que ceux de charges atomiques effectives par R.A. Evarestov *et al.* [17] confirment que les liaisons Ti-O et Pb-O sont respectivement covalentes et ioniques;
- ❖ le pic noté B, situé à - 7.17 eV. Il est dû aux états Pb 6*s*, faiblement mélangés à des états O 2*p*;
- ❖ le pic noté C, situé à -15.47 eV. Il est dû aux états Pb 5*d*, faiblement mélangés à des états O 2*s*;
- ❖ la sous-bande étroite notée D, située entre -17.84 eV et -16.15 eV. Elle résulte essentiellement des états O 2*s*, Le dédoublement du pic O 2*s* est dû probablement a des interactions O–O entre atomes d'oxygène proches voisins ;
- ❖ Le bas de la bande de conduction est constitué par une bande située entre 1.61 eV et 7.73 eV. Le bas de cette bande (pic noté a) est dû principalement aux états Ti 3*d*. Le haut de ladite bande (partie notée b) résulte d'états Ti 3*d* mélangés à des états Pb 6*p* et O 2*p*.

En conclusion, on constate deux types d'interaction ; entre Pb (6*s*) et O (2*p*) dans la bande de conduction [2, 7], ce reflète une perte de charge de Pb vers O, conduisant la formation d'une liaison covalente d'un caractère ionique fort, et aussi entre Ti (3*d*) et O (2*p*) dans l'intervalle [-5, 0] eV de la bande de valence et dans l'intervalle [2, 7] eV de la bande de conduction, ce qui indique la formation d'une liaison covalente d'un caractère ionique.

Notons que nos courbes de densité d'états de PbTiO₃ sont en très bon accord avec celles obtenues par Hosseini *et al.* [18]. Avec un calcul FP-LAPW-GGA.

d. La densité électronique:

La description de la densité de charge est une propriété importante dans le solide. Il est bien connu que le caractère de la liaison dépend fortement de la densité de charge totale de valence. La densité de charge électronique c'est la probabilité de trouver un électron de charge "e" dans une région de l'espace. La figure II.10 présente la distribution (contour) de charge le long un plan aléatoire contenant le maximum des atomes Pb, Ti et O.

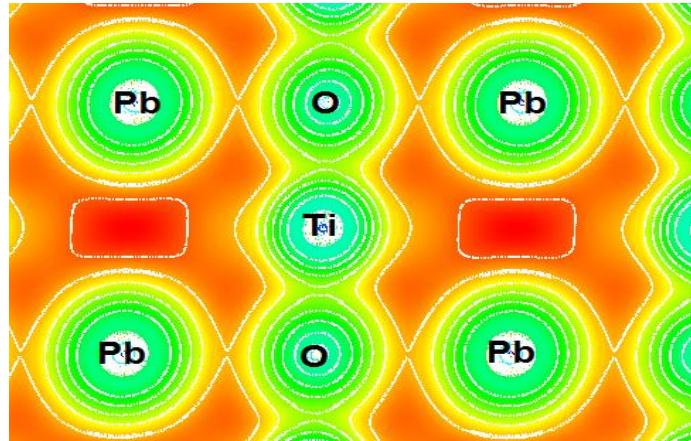


Figure III.10 : La densité de charge de $PbTiO_3$.

À partir de la figure III.10, qui montre la répartition des charges (cartes ou contours de charge) dans un plan avec le code XCrysden pour $PbTiO_3$. D'après les contours de la densité de charge, il semble que la liaison entre $Pb-TiO_2$ soit typiquement ionique alors que les liaisons $Ti-O$ ont un caractère covalent-ionique. Ceci est tout à fait évident à partir de la répartition de la charge au milieu de la liaison $Ti-O$. Comme d'autres pérovskites ferroélectriques, le type d'hybridation qui existe entre les orbitales $Ti-3d$ et $O-2p$ met l'accent sur la forte interaction covalente-ionique entre les atomes Ti et O . Ces types d'hybridation affaiblissent le potentiel à courte portée, stabilisant la propriété ferroélectrique.

Référence

- [1]: Bhatti, H. S., Hussain, S. T., Khan, F. A. & Hussain, S. Synthesis and induced multiferroicity of perovskite PbTiO₃; A review. *Appl. Surf. Sci.* **367**, 291–306 (2016).
- [2]: Iljinas, A., Marcinauskas, L. & Stankus, V. In situ deposition of PbTiO₃ thin films by direct current reactive magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **381**, 6–11 (2016).
- [3]: G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797(1999).
- [4]: K. Uchino, *Piezoelectrics and Ultrasonic Applications*, Kluwer, Deventer, 1998.
- [5]: M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles, and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [6]: O.K. Andersen, *Phys. Rev. B. Condens. Matter*, **12** (1975) 3060-3083.
- [7]: P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Comput. Phys. Commun.* **177**, 700–715 (2006).
- [8]: P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni, *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).
- [9]: J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [10]: F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 226401.
- [11]: M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon, Oxford, 1979).
- [12]: F.D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **30**, 244(1944).
- [13]: Ribeiro, R. A. P., & Lázaro, S. R. de. (2014). *Theoretical Investigations of the Bulk Modulus in the Tetra-Cubic Transition of PbTiO₃ Material*. *Química Nova*.
- [14]: Z. Li, M. Grimsditch, C.M. Foster, and S.-K. Chan, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 1433 (1996).
- [15]: S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, and G. Borstel, *Comp. Mater. Sci.* **29**, 165(2004).
- [16]: S.M. Hosseini, T. Movlaroooy, and A. Kompany, *Physica B* **391**, 316(2007).
- [17]: R.A. Evarestov, V.P. Smirnov, and D.E. Usvyat, *Solid State Commun.* **127**, 423(2003).
- [18]: S.M. Hosseini, T. Movlaroooy, and A. Kompany, *Eur. Phys. J. B* **46**, 463(2005).



Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques de pérovskite cubique PbTiO_3 en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2k, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans notre étude des propriétés structurales, nous avons calculé le paramètre de maille à l'équilibre (a), le module de compression à l'équilibre (B_0), le volume unitaire à l'équilibre (V). Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. Ce qui reflète la performance du code de calcul Wien2k et montre la fiabilité des calculs *ab initio*.

En ce qui concerne l'étude des propriétés électroniques, nous avons calculé la structure de bande, la densité d'états (DOS) et la densité électronique. Nos résultats montrent que notre matériau a un gap indirect : direction $\Gamma \rightarrow X$ avec énergie égal à 2.05 eV, et une bande interdite directe située au point Γ avec énergie égal à 1.90 eV. L'analyse de la densité d'état montre la formation des liaisons Pb-O et Ti-O covalentes de fort caractère ionique surtout pour Pb - O, ce résultat est confirmé par l'analyse de la densité électronique.

Finalement, en utilisant la méthode FP-LAPW-GGA nous avons étudié l'effet de pression sur la bande d'énergie, cette dernière varie inversement avec l'augmentation de la pression appliquée.

Résumé

Dans ce travail, les propriétés structurales et électroniques de pérovskite cubique $PbTiO_3$ ont été étudiées à l'aide des calculs *ab-initio* basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), ces calculs étant basés sur la méthode FP-LAPW sur le code Wien2k. En traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA), et GGA+mBJ.

Les résultats de nos calculs DFT (FP-LAPW), y compris le paramètre de maille et les positions atomiques, avec les données expérimentales sont en très bon accord. Le calcul de la structure de bande et du DOS ont montré le caractère semi-métallique de notre composé et l'existence du caractère covalent-ionique dans les différentes liaisons. L'étude de l'effet de pression sur la bande d'énergie, montre que cette dernière varie inversement avec l'augmentation de la pression appliquée.

Mots clé : DFT, *ab initio*, pérovskites ABO_3 , propriétés électroniques, Wien2k,...

Abstract

In this work, the structural and electronic properties of cubic perovskite $PbTiO_3$ were studied using *ab-initio* calculations based on functional density theory (DFT) and the FP-LAPW method implemented in the Wien2k code. The exchange and correlation energy was treated by generalized gradient approximation (GGA) and GGA + mBJ.

Our result of the DFT (FP-LAPW) calculations of the lattice parameter and atomic positions agrees successfully with the available experimental data. The calculation of the band structure and the DOS showed the semiconductor behavior of our compound and the existence of the covalent-ionic character in the different bonds. The study of the effect of pressure on the energy band shows that the energetic band gap varies inversely with the increased applied pressure.

Key words: DFT, perovskites ABO_3 , electronic properties, Wien2k,...

ملخص

في هذا العمل ، تم فحص الخصائص الهيكلية والإلكترونية للمكعب perovskite $PbTiO_3$ باستخدام حسابات *ab-initio* بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، وتستند هذه الحسابات إلى طريقة FP-LAPW على الكود Wien2k. طاقة التبادل والارتباط تمت معالجتهما باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA) و GGA + mBJ.

نتائج حسابات (DFT (FP-LAPW الخاصة بنا ، بما في ذلك قيم الشبكة والمواقع الذرية ، تتوافق جيداً مع البيانات التجريبية . كذلك أظهر حساب بنية النطاق و DOS الطابع شبه الناقل لمركبنا و أن طبيعة الروابط الكيميائية في المركب عبارة روابط تكافؤية- أيونية. كما أظهرت دراسة تأثير الضغط على نطاق الطاقة أن الأخير يختلف عكسياً مع زيادة الضغط المطبق.

الكلمات المفتاحية : نظرية الكثافة الوظيفية ' بيروفسكيت ' ABO_3 ' الخصائص الإلكترونية ' Wien2k ' ...