

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° :Ph/APP/10/2021



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : PHYSIQUE APPLIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: ATAMNIA Manal

Intitulé

Etude des propriétés physiques de matériau

$BaZrO_3$

Soutenu le / 06 /2021 devant le jury composé de:

BERRI Saadi	Université M. Boudiaf- M'sila	Président
IBRIR Miloud	Université M. Boudiaf- M'sila	Rapporteur
MEGAG Nafissa	Université M. Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

الإهداء

فالحمد لك حتى ترضى، و الحمد لك إذا رضيت، و
الحمد لك بعد الرضا أن وفقتني لإتمام هذا العمل
المتواضع أما بعد

أهدي هذا العمل المتواضع إلى أمي و أبي العزيزين حفظهما
الله لي

و إلى أفراد أسرتي، سندي في الدنيا و لا أحصي لهم فضل
إلى كل أقاربي و إلى كل الأصدقاء و الأحباب من دون
استثناء

إلى أساتذتي الكرام و كل رفقاء الدراسة
و في الأخير أرجوا من الله تعالى أن يجعل عملي هذا نفعا
يستفيد منه جميع الطلبة المقبلين على التخرج.

Remerciement

Merci à Allah (Mon Dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire, de réfléchir, la force d'y croire et la patience d'aller jusqu'au bout.

Ce dossier scientifique a pu être réalisé grâce à la société condor électronique

J'adresse mes sincères remerciements à tous les ingénieurs du laboratoire qui m'ont fourni le bon aide.

*Mes grands remerciements vont à monsieur **M. IBRIR**, qui a été le rapporteur de ce travail. Je ne saurai jamais assez le remercier pour l'énergie qu'il a dépensée afin que je puisse réaliser ce travail.*

*Je remercie madame **N.MEGAG** pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et sa grande disponibilité scientifique*

Je remercie les membres du jury de notre travail de licence d'avoir bien voulu participer à son évaluation.

*Je remercie **mes parentes** pour son soutien sans faille durant ces années*

Et en fin j'adresse mes sincère remercîments à mes frères, mon fiancé et tous mes ami(e)s et collègues de la spécialité physique applique.

Un merci du fond du cœur pour le lecteur de ce manuscrit.

MANAL ATHAMNIA

Table des matières

N°	Titre	page
	Introduction générale	01
<i>Chapitre I : DFT et FP-LAPW</i>		
I.1	Introduction	04
I.2	L'équation de Schrödinger	04
I.3	L'approximation de Born Oppenheimer	05
I.4	L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock	05
I.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	06
I.5.1	Le théorème de Hohenberg et Kohn	07
I.5.1.1	Le premier théorème	07
I.5.1.2	Second théorème	07
I.5.2	Les équations de Kohn-Sham	08
I.5.3	Différents types de fonctionnelles d'échange et de corrélation	10
I.5.3.1	Approximation de la densité locale (LDA).	10
I.5.3.2	L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	10
I.5.3.3	L'approximation Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ :	10
I.6	La méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FP-LAPW).	11
I.6.1	Ondes planes augmentées APW.	11
I.6.2	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP- LAPW.	13

I.6.2.1	Principe de la méthode FP-LAPW	13
I.7	Le code WIEN2K	13
I.7.1	Initialisation	14
I.7.2	Calcul auto-cohérent :	14
I.8	Conclusion :	17
Références bibliographie de chapitre I		18

Chapitre II pérovskites

II.1	Introduction	19
II.2	Matériaux à structure pérovskites :	19
II.2.1	Définition	19
II.2.2	Structure type pérovskite	20
II.2.3	Condition de stabilité d'une structure pérovskite	22
II.2.3.1	Facteur de Goldschmidt	22
II.2.3.2	L'ionicité des liaisons	23
II.3	Applications technologiques des pérovskites	23
II.4	Zirconate de baryum BaZrO ₃	24
II.4.1	Définition et structure :	24
II.4.2	Applications	24
II.5	Conclusion	25
II.6	Référence bibliographie de chapitre II	26

Chapitre III Résultats et discussion

III.1	Introduction	28
--------------	--------------	----

III.2	Détails des calculs	28
III.3	Les propriétés structurales du composé BaZrO ₃	29
III.3.1	Structures cristallographiques de BaZrO ₃	29
III.3.2	Détermination des paramètres structuraux du composé BaZrO ₃	30
II.4	Les Propriétés électroniques de composé BaZrO ₃	31
II.4.1	La structure de bandes	32
III.4.2	Les densités d'états totales et partielles (DOS).	33
III.5	Propriété optiques	35
III.5.1	La fonction diélectrique	35
III.5.2	L'indice de réfraction	37
III.5.3	Le Coefficient d'absorption et la conductivité optique	38
III.6	Références bibliographie de chapitre III	40
	Conclusion générale	42

Listes des figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.	09
Figure I.2	Potentiel Muffin-Tin (MT)	11
Figure I.3	Organigramme du code Wien2K	16
Figure II.1	La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO ₃)	18
Figure II.2	représente la forme générale des pérovskites simples.	19
Figure II.3	structure de types pérovskites	21
Figure II.4	Les huit octaèdres présents dans la structure pérovskite	21
Figure II.5	Représente la structure de BaZrO ₃	24
Figure III.1	La structure cristalline du composé BaZrO ₃	29
Figure III.2	La variation de l'énergie totale E (R_V) en fonction du volume du composé BaZrO ₃	31
Figure III.3	La structure des bandes du composé BaZrO₃ calculée par L'approximation mbj-GGA.	32
Figure III.4	La densité d'états partielle (PDOS) de BaZrO₃ calculée par l'approximation mBJ-GGA .	33
Figure III.5	Densité d'états totale (TDOS) calculée pour le composé BaZrO₃ par L'approximation mBJ-GGA	34
Figure III.6	Fonction diélectrique de: ϵ_1 la partie réelle et ϵ_2 la partie Imaginaire	37
Figure III.7	L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction pour BaZrO ₃	38
Figure III.8	Le coefficient d'absorption et la conductivité optique	39

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau (II.1)	Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.	22
Tableau (III.1)	Les valeurs de $R_{mt^*,ts}$, G_{max} , $R_{MT}(Ba)$, $R_{MT}(Zr)$, $R_{MT}(O)$ pour le composé $BaZrO_3$.	28
Tableau (III.2)	les configurations électroniques de chaque élément du $BaZrO_3$.	29
Tableau (III.3)	Les propriétés structurales du composé BaZrO₃ : le paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie Minimale E_{min} (R_y).	31
Tableau (III.4)	les valeurs du gap d'énergie pour le composé $BaZrO_3$ par les Approximations GGA, mBJ	33
Tableau(III.5)	la valeur de $\epsilon_1(0)$ comparée aux résultats théoriques et expérimentaux d'autres auteurs	36

Introduction général

Introduction général

Ce dernier siècle a été marqué par le développement scientifique et technologique, tel que la télévision HD, la téléphonie mobile, internet à haut débit, et d'autres applications dans l'industrie moderne comme la photovoltaïque, l'énergie renouvelable (panneaux solaires...), nanosciences, nanotechnologies, ... et d'autre domaine des capteurs et de l'électronique, qui ont augmenté le besoin de stockage de la chaleur et la capacité de transfert de l'information. Il devient alors essentiel d'utiliser des dispositifs électromécaniques et électroniques.

Pour cela, il est nécessaire de connaître la caractérisation des matériaux, qui sont la base de tout développement technologique, et qui feront la patte de tout dispositif électronique utilisé dans l'industrie moderne et technologique.

La classification des matériaux dépend de l'application souhaitée. En particulier, pour une application optoélectronique ou photovoltaïque on s'intéresse aux semi-conducteurs qui ont suscités un vif intérêt tant dans leur analyse expérimentale que dans leur développement théorique. Les semi-conducteurs ont permis une nouvelle alternative pour l'électronique moderne. C'est en fait la nature directe du gap d'énergie de la plupart de ces matériaux qui lui confère une place privilégiée dans le domaine de l'optoélectronique. De plus, la possibilité de réaliser des alliages binaires, ternaires ou encore quaternaires ou pérovskites a permis l'essor d'une multitude de choix pour réaliser de nouveaux dispositifs optoélectroniques pouvant couvrir une gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultraviolet avec des paramètres de maille assez variés ^[1].

Bien que cette thèse, s'inscrit dans le domaine de la modélisation théorique à l'échelle atomique des propriétés des solides, une famille d'oxydes complexes présentant un intérêt important au niveau fondamental. Parmi ces oxydes complexes, Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à deux familles de matériaux pérovskites de type ABO_3 . Ces matériaux sont déjà utilisés dans le domaine des capteurs et de l'électronique. Bien qu'ils présentent tous à haute température la même structure cubique simple

Il est actuellement possible de définir les caractéristiques de plusieurs matériaux, en appliquant des méthodes de calculs théoriques bien spécifiées et adaptées selon les objectifs tracés, en allant de la mécanique classique vers la mécanique quantique.

L'étude de différentes propriétés des matériaux solides comme les propriétés structurales, électroniques, optiques, mécaniques et thermodynamiques du solide, est devenue possible à l'aide de l'exécution des traitements basés sur la mécanique quantique.

Notamment, les simulations quantiques de premiers principes « *ab initio* » utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FPLAPW ^[2] développée par l'équipe de Schwarz, basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham permet de obtenir des résultats satisfaisantes pour des systèmes fortement corrélés, et déterminer avec précision une large gamme de propriétés physico-chimiques de la matière. Ce qui offre une importance technologique des matériaux. En effet la DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la densité) est actuellement la théorie la plus utilisée dans les calculs ab-initio ^[3]. Elle permet d'obtenir une large gamme d'informations sur l'origine microscopique des propriétés des solides, et de bonnes prédictions structurales et énergétiques.

L'objectif principal de notre travail de recherche est l'étude des propriétés structurales, des oxydes-pérovskites basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec les approximations du gradient généralisé (GGA-PBE) plus le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ) comme potentiel d'échange-corrélation ^[4].

Mis à part l'introduction et la conclusion générales, cette mémoire s'articule autour de trois chapitres sont :

➤ **Le premier chapitre** : donne un aperçu sur cadre théorique suivi par le code de calcul utilisé au cours de ce travail, particulièrement les fondements de la DFT, plusieurs approximations ont été utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, électronique, optique, et thermoélectrique de nos matériaux.

➤ **Le second chapitre** : présent des généralités sur les pérovskites ABO_3 , donnera par la suite un petit aperçu consacrée spécifiquement au composé $BaZrO_3$ et leurs caractéristiques selon leurs domaine d'application.

Ces deux premiers chapitres permettent d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension du sujet.

➤ **Le chapitre trois** : regroupe tous les résultats de nos calculs avec une interprétation Parallèle, suivi par une comparaison de ces derniers avec les résultats des autres travaux expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature.

Le mémoire sera clôturé par une conclusion générale.

Références bibliographie :

- [1] S. Bader.D., Parkin, S.S.P.: Spintronics. Annu. Rev. Condens. MatterPhys. 1, 71–88 (2010).
- [2] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and LuitzJ 2001 Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat (Wien, Austria).
- [3] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hartree-Fock, ab-initio treatment of crystalline systems, springer-Verlag (1986).
- [4] B. Bouadjemi, Bentata, S., Abbad, A., Benstaali,W., Bouhafs, B.: Solid State Commun. 168, 6 (2013).

Chapitre I

DFT, FP-LAPW

Chapitre I DFT et FP-LAPW

I.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et des noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) ^[1] le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises.

Dans la suite du chapitre nous allons parler sur La théorie de la fonctionnelle de la densité ou **DFT**, constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, optiques, électroniques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en physique quantique.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous allons présenter sur la méthode des ondes planes augmentées alinéarisées (**FP-LAPW**) qui est l'une des méthodes les plus précises actuellement, pour le calcul de la structure électronique. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode **FP-LAPW**.

I.2. L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est le point de départ de toutes les études quantitatives du système quantique des cristaux, elle décrit un système de particules (ions+électrons) interagissant avec l'équation suivante :

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Ψ : la fonction d'onde de système.

E : son énergie totale.

H : est l'opérateur Hamiltonien du système (noyaux + électrons) s'écrit en générale comme :

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (I.2)$$

T_e : L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^{Ne} \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum \frac{-\hbar^2}{2m_i} (\nabla_i^2) \quad (I.3)$$

T_N : L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_N = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} (\nabla_K^2) \quad (I.4)$$

V_{e-e} : L'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$V_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (I.5)$$

V_{N-N} : L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (I.6)$$

V_{e-N} : L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$V_{e-N} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (I.7)$$

m_i, M_α Sont les masses des électrons et des noyaux respectivement.

i, j sont les coordonnées des électrons.

α, β , sont les coordonnées des noyaux.

Z_α, Z_β Sont les nombres atomiques des noyaux α et β .

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N}) \psi(r_i, R_\alpha) = E \psi(r_i, R_\alpha) \quad (I.8)$$

Cette équation contient $3(Z+1)N$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu moyennant qu'avec un certain nombre d'approximations ^[2].

I.3.L'approximation de Born Oppenheimer :

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière. Cette dernière ^[3] consiste à faire séparer les mouvements des noyaux de celui des électrons, du fait que les noyaux sont plus lourds par rapport aux électrons.

Par conséquent, ils se déplacent beaucoup plus lentement que ces derniers. Suivant Born et Oppenheimer, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des

électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. Alors un nouveau Hamiltonien des électrons est défini comme suit :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (I.9)$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit : (I.10)

$$\left(\sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right) \psi_e = E_e \psi_e \quad (I.10)$$

E_e : Représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

I.4. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock

Dans cette approximation, les électrons sont considérés indépendants, chacun se déplace dans le champ moyen des autres électrons et noyaux ^[4].

La forme finale de l'hamiltonien pour l'électron « i » est donnée par :

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) \quad (I.11)$$

$V_{ext}(r)$: Représente l'interaction attractive entre l'électron et les noyaux.

$$V_H(r) : \text{est le potentiel d'Hartree} : V_H(r) = \sum_j \int |\psi_j(r')| \frac{e^2}{|r-r'|} dr' \quad (I.12)$$

L'approximation proposée par Hartree a été corrigée par Fock ^[5] par introduire le principe d'exclusion de Pauli et après le déterminant de Slater.

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le principe de la DFT exprime l'énergie totale d'un système électronique en fonction de sa densité électronique. C'est en fait un modèle ancien datant particulièrement des travaux de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi en 1920 ^[6-7], qui a été reformulé dans les années soixante par Hohenberg et Kohn ^[6] et par Kohn et Sham ^[7]. La DFT ^[8-9] est devenue l'une des méthodes applicable dans la physique du solide et dans l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques, et thermodynamiques. Cette théorie a été particulièrement évoluée dans le domaine de la mécanique quantique (application des équations de Schrödinger ^[4] et approximation de Born-Oppenheimer ^[1]) en raison de son utilisation

possible dans les codes de calcul numérique ab-initio et la fiabilité de ses résultats dans le calcul des paramètres physique dans un système complexe.

La DFT remplace les méthodes de calcul traditionnelle basées sur la fonction d'onde multiélectronique, elle dépend juste de $3N$ variables, c'est-à-dire la densité électronique est en fonction de seulement $3N$ inconnus où N est le nombre d'électrons considérés, tandis que la DFT permet de résoudre un problème à plusieurs corps, en outre elle permet de calculer l'énergie totale de l'état fondamental d'un système d'électrons en forte interaction entre eux. D'où le déplacement des électrons ne se fait pas indépendamment les uns des autres, ils ont un mouvement corrélé. Ce qui est remarquable dans cette théorie est qu'elle a un concept variationnel, autrement dit, elle considère la densité électronique d'un système à l'état fondamental variable et décrit tous les autres paramètres en fonction de cette variable ce qui conduit au théorème de Hohenberg et Kohn ^[6]. Ces auteurs ont prouvé que toutes les propriétés, et en particulier l'énergie de l'état fondamental non dégénéré d'un tel système, sont entièrement déterminées par la densité électronique. La corrélation de l'énergie par rapport à la densité n'est toujours pas connue, mais la valeur exacte de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, conduit à l'énergie minimale du système. Alors l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$, est une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$.

I.5.1. Le théorème de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn reformulèrent la DFT en 1964 dans leur article ^[10], cette reformulation est fondée sur les principes de la théorie de la fonctionnelle sous forme de deux théorèmes, par la suite Kohn et Sham présentèrent une approche sous forme d'une résolution analytique de l'équation de Schrödinger :

I.5.1.1. premier théorème :

«L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ donné».

L'énergie s'écrit comme suit:

$$E = E(\rho) \quad (I.13)$$

I.5.1.2 deuxième théorème :

«La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental».

Ce théorème indique le principe variationnel, où la fonctionnelle de l'énergie globale $E[\rho(\mathbf{r})]$ est minimale, quand la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ correspond à celle de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$, ce qui donne:

$$(\rho_0) = \text{Min}(\rho) \quad (\text{I.14})$$

I.5.2. Les équations de Kohn-Sham :

Kohn et Sham ^[11] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système électrons en interaction soumis au potentiel réel et la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système fictif de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif. De ce fait la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel. Pour ce système fictif.

L'énergie totale des électrons E et EHF l'énergie de Hartree et Hartree Fock donnée par :

$$E = T + V \quad (\text{I.15})$$

$$E_{HF} = T_0 + V_H + V_X \quad (\text{I.16})$$

V_X : potentiel d'échange ($V_X = V - V_H$).

L'énergie Hartree-Fock donnée par :

$$E_{HF}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + \boxed{V_X[\rho] + V_C} \Rightarrow V_{XC}[\rho] \quad (\text{I.17})$$

Avec $V_{XC}[\rho]$: potentiel d'échange-corrélation .

Le potentiel d'échange et corrélation est donne par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.18})$$

Donc l'énergie totale du système s'écrit sous la forme :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{I.19})$$

Et l'Hamiltonien du système (appelé l'Hamiltonien de Kohn-Sham) devient :

$$\hat{H}_{KS} = T_0 + V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (\text{I.20})$$

Alors que Les équations de Kohn-Sham s'écrivent du formulaire suivant :

$$\hat{H}_{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.21})$$

La méthode de Kohn et Sham donne des résultats exacts du problème à N électrons en interaction, mais le terme V_{XC} ne présente aucune formulation explicative ^[12], dont le calcul

de la fonctionnelle d'échange et corrélation E_{XC} est impossible, alors il est nécessaire d'aboutir à d'autres approximations.

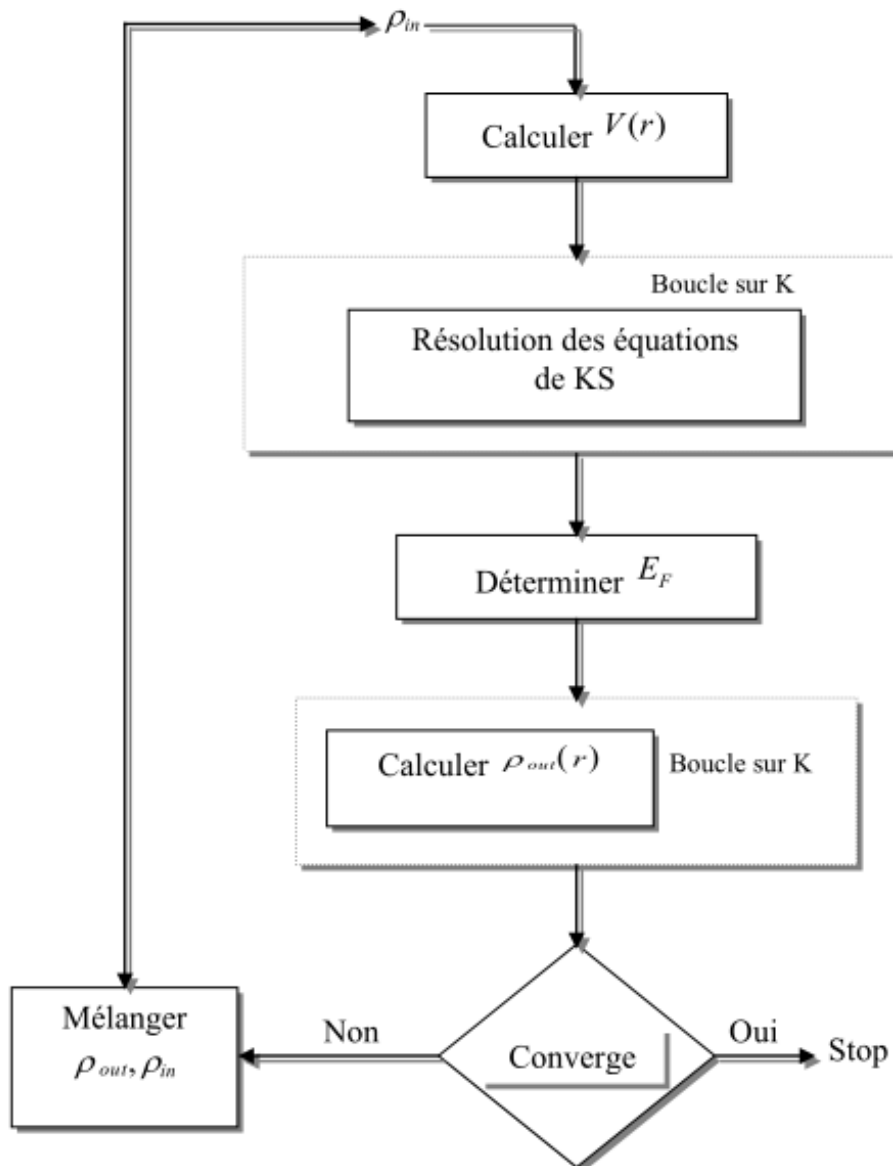


Figure (I.1) : Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.

I.5.3. Différents types de fonctionnelles d'échange et de corrélation :

I.5.3.1. Approximation de la densité locale (LDA).

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la LDA, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ s'écrit ^[13] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (I.22)$$

$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$: Représente l'énergie d'échange-corrélation des électrons en interaction mutuelle de densité uniforme (r).

La LDA suppose que $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ est purement local, donc cette énergie est divisée en deux termes :

$$E_{XC}[\rho(r)] = E_X[\rho(r)] + E_C[\rho(r)] \quad (I.23)$$

Les deux termes présentent les énergies de corrélation, et d'échange respectivement. La LDA était la fonctionnelle locale la plus utilisée jusqu'à 1992 avec l'apparition de la fonctionnelle de Perdew-Wang, mais elle est incapable de décrire correctement les systèmes fortement corrélés, en particulier les composantes des métaux de transitions de type isolant, ou isolant à transfert de charge. C'est pourquoi d'autres termes devraient être réintroduits dans l'expression d'échange et corrélation, c'est l'outil des méthodes dites GGA.

I.5.3.2 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA).

Il est possible d'apporter une correction supplémentaire à LDA. L'approximation du gradient généralisé (GGA) ajoute une partie dépendante du gradient de la densité et le terme d'échange-corrélation avec cette correction s'écrit [14] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)] \nabla \rho(r) d^3r \quad (I.24)$$

I.5.3.3 L'approximation Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ :

Pour déterminer la structure électronique d'un système, il faut résoudre d'abord l'équation de Kohn et Sham. Plusieurs approximations de différents potentiels d'échange et corrélation ont été présentés. La version la plus récente a été proposée par Becke et Johnson ^[15] qui a été publiée par Tran et Blaha en 2009. La version du potentiel mBJ (modified Becke Johnson Potentiel), dite aussi TB : Tran-Blaha ^[16] a été implémentée dans le code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha ont vérifié le potentiel d'échange et corrélation proposé par Becke et Johnson (BJ), ils ont découvert que le potentiel de corrélation LDA combiné au potentiel (BJ)

donne des énergies de gap sous-estimées. Pour améliorer ces résultats Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha s'exprime par :

$$V_{X\sigma}^{mbj}(\mathbf{r}) = cE_X^{BR}(\mathbf{r}) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2\tau_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} + E_{cor}^{LDA}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.25})$$

Où : c est un nombre fractionnaire réel, E_X^{BR} est l'énergie potentielle d'échange de Becke et Roussel (BR), $\rho(\mathbf{r})$ la densité électronique, $\tau(\mathbf{r})$ la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha).

I.6. La méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FP-LAPW)

I.6.1. Ondes planes augmentées APW

La méthode des ondes planes augmentées (APW) est une méthode développée par Slater [17] en 1937, sa notion décrit le potentiel cristallin et les fonctions d'onde au voisinage du noyau atomique sont sous la forme de Muffin-Tin (MT). Cette méthode consiste à sectionner la maille élémentaire en deux régions.

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin, englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement.

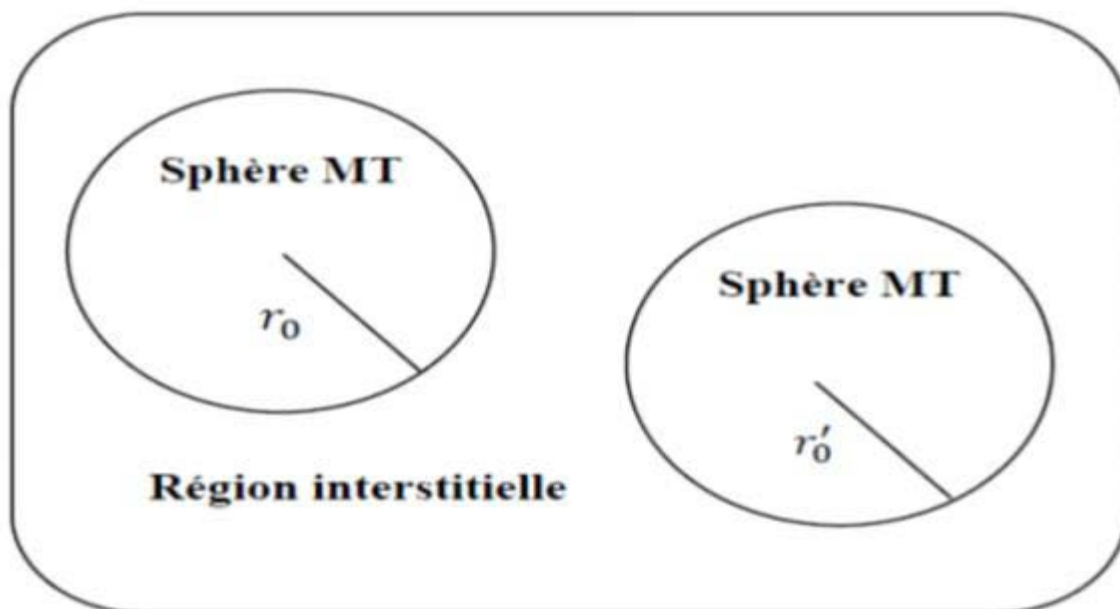


Figure (I.2) : Potentiel Muffin-Tin (MT)

Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée :

- Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère (MT)
- Des ondes planes dans la région interstitielle.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_L(r) Y_{lm} & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (I.26)$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

A_{lm}, C_G Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique respectivement.

\vec{G} : Le vecteur de réseau réciproque.

U_L : Est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (I.27)$$

$V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère.

E_l : Paramètre d'énergie.

Les fonctions radiales définies par sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [18] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 U_2}{d^2 r} \quad (I.28)$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1, E_2 respectivement pour assurer la continuité de la fonction $\phi(\vec{r})$ à la surface de la sphère (muffin-tin) **MT**, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_1(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (I.29)$$

J_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère R_α . Les coefficients A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes et le paramètre d'énergie E_L est un coefficient variationnel dans la méthode (APW). La fonction qui apparaît dans l'équation (I-19) est dépendante de r , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi

ces dernières, on cite le travail d'Anderson ^[19], ainsi que celui de Koelling ^[20]. Les modifications consistent à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$. Ces modifications ont donné la naissance de la méthode FP-LAPW.

I.6.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW.

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère du Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et les harmoniques sphériques multiplient par les fonctions radiales et leurs dérivés dans les sphères.

I.6.2.1.Principe de la méthode FP-LAPW

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $U_l(r)Y_{lm}(r)$ Par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $U_l(r)$.

doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right)rU_l = rU_l(r) \quad (I.30)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_L(r) + B_{lm} U_l(r)] Y_{lm}(r) \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} \end{cases} \quad (I.31)$$

Où

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_L .

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

I.7. Le code WIEN2K

. le code wien2k est utilisé pour calculer les propriétés structurales, optoélectroniques, magnétique, et thermodynamiques des matériaux cristallins. Il a été développé à l'institut de chimie des matériaux de l'université Technique de Vienne par Peter Blaha et Schwarz Karlheinz ^[21]. Distribué pour la première fois en 1990. Il permet une application directe et réussie de la méthode linéaire des ondes planes augmentées et à potentiel complet, en plus du calcul de la structure de bande électronique, même la distance entre les voisins les plus proches afin de déterminer le rayon atomique de la sphère, la densité d'état, la densité de charge électronique, ainsi que l'énergie totale d'un système périodique, en utilisant le réseau de Bravais, et le groupe de symétrie spatial. Ce code est programmé avec le Fortran 90, et

fonctionne sous un système d'exploitation UNIX, son algorithme est fondé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec le traitement de plusieurs approximations, parmi lesquelles : LSDA ^[22] , GGA, GGA+U et mBJ.

Le code Wien2k est composé de différents programmes indépendants, reliés par le C-SHELL SCRIPT.

La procédure de calcul est la suivante:

I.7.1.Initialisation : elle contient les commandes suivantes :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

SGROUP : 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 apporté.

LSTART : c'est un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment traiter les différentes orbitales dans le calcul de la structure de bande, comme les états du cœur ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : il génère les opérations du groupe spatial de la symétrie, détermine les matrices de rotation locale, et le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau.

KGEM : il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTRAT : il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition atomique générée dans LSTART.

I.7.2. Calcul auto-cohérent :

Un cycle self consistant (SCF) est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle est présenté dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité,

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

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités électroniques du cœur, des états de semi-cœur et les états de valence pour générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent la densité d'entrée est mélangée avec la densité de sortie, et le principe de convergence sera vérifié.

Le calcul des propriétés physique se fait à l'aide des programmes suivants :

OPTIMISE : Détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : Calcul la structure de bande avec les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : Calcul les propriétés optiques.

XSPEC : Calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

GIBSS2 : C'est un programme qui permet de calculer les propriétés thermodynamiques implémenté dans le code wien2k.

Le calcul auto-cohérent du cycle *SCF* permet le calcul de plusieurs propriétés du solide, telles que les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamique et les moments magnétiques,...etc.

Les différents programmes du Wien2k sont présentés dans l'organigramme suivant

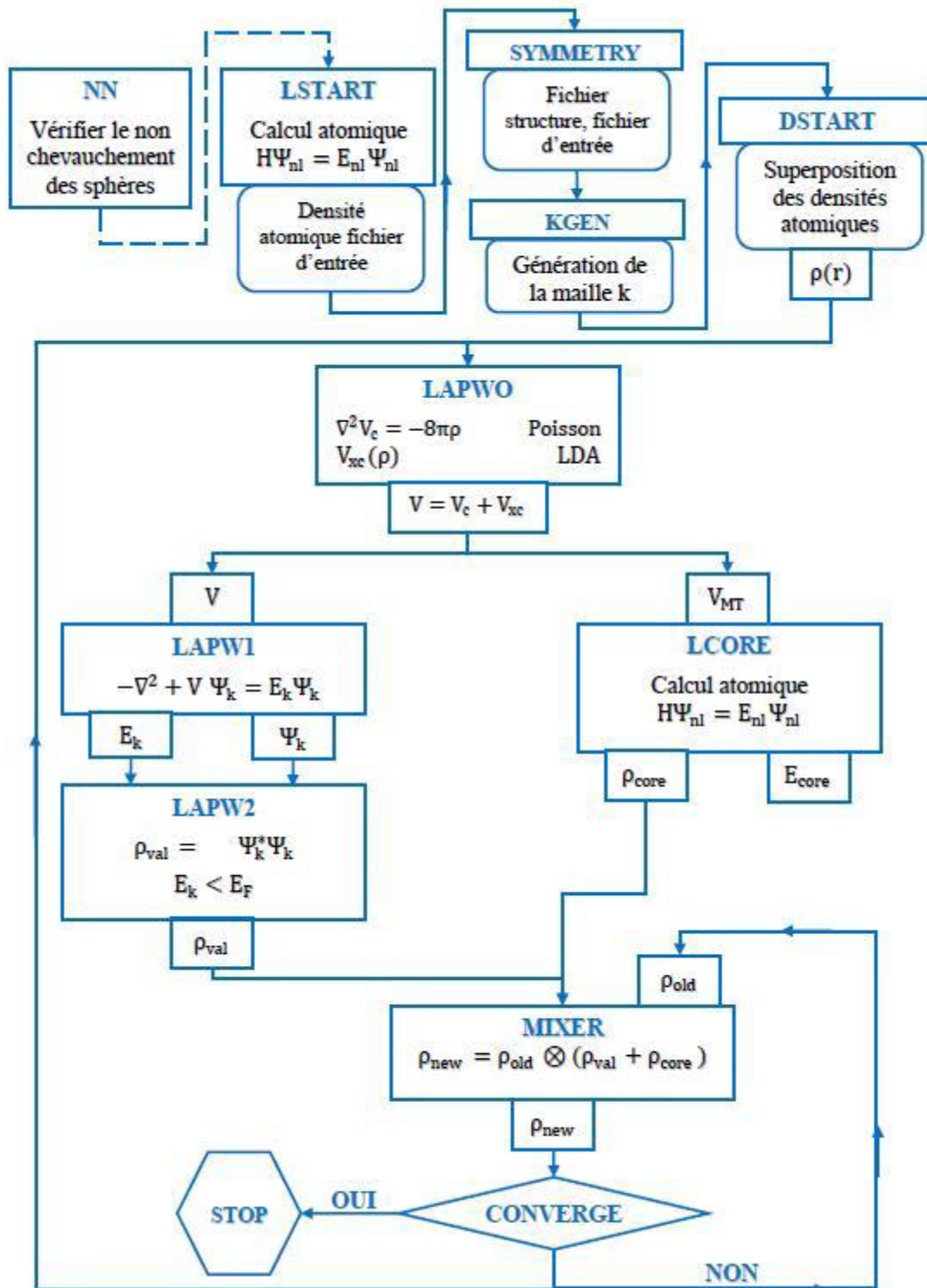


Figure (I.3) : Organigramme du code Wien2K

I.8.Conclusion :

Nous avons donné dans ce chapitre un aperçu sur la problématique de la résolution de l'équation de Schrödinger. Nous avons abordé le cadre théorique y référant et les différentes approximations qui en résultant et en particulier la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une méthode ab initio théorique parmi les plus utilisées. Cette méthode nécessite plusieurs approximations pour la rendre pratique dans les simulations consacrées à l'étude descriptive de la structure interne de l'atome, de ses propriétés et des échanges d'énergies en son sein. Elle est applicable dans le code de calcul wien2k.

Le chapitre suivant sera consacré à la présentation des composés de type Pérovskites.

Références bibliographie de chapitre I:

- [1] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc* (London) 123 (1929) 714.
- [2] L. Noudjoud, Thèse de Doctorat ‘ Propriétés structurales, élastiques et optiques de semi-conducteurs à grand gap: Les composés B-V, les alliages $Zn_x Cd_{1-x} Se$ et $ZnSe_{1-x} Te_x$, le β -SiC, Université Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [4] P. Kiréev. *La physique des semi-conducteurs*. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385(1951).
- [6] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, 542 (1927).
- [7] E. Fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei.* 6, 602 (1927).
- [8] J. P. Perdew, M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1884 (1983).
- [9] L. J. Sham, M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1888 (1983).
- [10] H. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864 (1964).
- [11] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* A 140 (1965) 1133.
- [12] L. J. Sham, M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1888 (1983).
- [13] D. M. Ceperley, B.J. Alder, *phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange –correlation hole of a many –electron system. *phys. rev. B*, 54:16533- 16539, Dec (1996).
- [15] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [16] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [17] J. C. Slater. *J. C. Phys. Rev. B*, 36 : 57, (1930).
- [18] J. C. Slater (1937). *Phys. Rev.* 51 846.
- [19] D.D. Koelling et G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [20] M.Z. Huang, W. Y. Ching, *J. Phys. Chem Solids.* 46 (1985) 977. [21] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, “An Augmented Plan Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität at Wien, Austria). ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [22] P. M. Marcus. *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1, 567 (1967).

Chapitre II

Les pérovskites

Chapitre II pérovskite

II.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter la structure pérovskite, en premier lieu, les généralités sur les structures pérovskites seront abordées, on définira les structures des pérovskites simples, et doubles pérovskites et complexe pérovskites et quelques critères de la stabilité, ainsi que l'intérêt de ces derniers suivant leurs propriétés d'usage. , et abordé les différents domaines d'application qui sont dus à leurs propriétés intéressantes, On donnera par la suite un petit aperçu sur la classification des pérovskites et leur application en façon générale, donnera par la suite un petit aperçu consacrée spécifiquement au composé BaZrO_3 et ces application, auxquels nous nous sommes intéressés dans notre étude.

II.2. Matériaux à structure pérovskites :

II.2.1. Définition

La structure pérovskite est l'une des structures les plus courantes dans les composés naturels de formule chimique générale ABC_3 où A et B sont des cations (A plus grand que B) et C est un anion. Le minéral naturel, oxyde de titane de calcium (CaTiO_3) est la première structure pérovskite qui a été découverte dans les montagnes de l'Oural de la Russie en 1839 par Allemand Gustave Rose ^[1]. Par ensuite, le nommer pérovskite en l'honneur du minéralogiste Lev Aleksevich Von Perovskit ^[2].



Figure (II.1) : La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO_3)

Les propriétés essentielles de ces composés pour leurs applications technologiques dépendent en grande partie de choix des éléments A et B et de la coordination des ions dans la structure pérovskite. Par conséquent, la compréhension de diverses propriétés de ces composés est cruciale dans la compréhension de ces pérovskites.

Tableau périodique des éléments chimiques

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté, avec une mise en évidence de l'élément Fer (Fe) au centre. Les éléments sont classés par groupes (1 à 18) et périodes (1 à 7). Les éléments sont colorés selon leur nature chimique : métaux alcalins (orange), alcalinoterreux (jaune), autres métaux (vert), métaux de transition (bleu), lanthanides (rouge), actinides (violet), métalloïdes (bleu clair), non-métaux (vert clair), halogènes (orange clair), gaz nobles (bleu foncé), et éléments inconnus (gris). Les données de l'élément Fer (Fe) sont détaillées :

- numéro atomique : 26
- masse atomique : 55,845
- symbole chimique : Fe
- nom : Fer
- configuration électronique : $[Ar] 3d^6 4s^2$
- état d'oxydation : +2, +3, +4, +6

Les notes du tableau indiquent :
 - les éléments les plus lourds (à partir de l'élément 118) sont théoriques.
 - les éléments les plus lourds (à partir de l'élément 118) sont théoriques.
 - les éléments les plus lourds (à partir de l'élément 118) sont théoriques.

Figure (II.1): représentation la forme générale des pérovskites simples. ABX_3

II.2.2. Structure type pérovskite

La structure pérovskite générale ABO_3 est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Elle est caractérisée par l'association de gros cations A (alcalins, alcalinoterreux ou terres rares) en coordination 12 et des cations B en coordination 6 de métaux de transitions plus petits. Dans sa description classique, sous forme d'empilement de polyèdres, les anions oxygènes et les cations B forment des octaèdres BO_6 régulières liés par leurs sommets suivant la direction $\langle 100 \rangle$ du cube (figure 1), il y a alternance des plans AO et BO_2 suivant cette même direction aussi. Les cations A, de plus grande taille, se placent au centre de la large cavité octaédrique formée par 8 octaèdres BO_6 **Figure (II.2)** ^[2].

Les ions occupent les positions cristallographiques suivantes dans la maille :

A aux sommets de la maille : $(0, 0, 0)$.

B au centre de la maille : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

O aux centres des faces : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

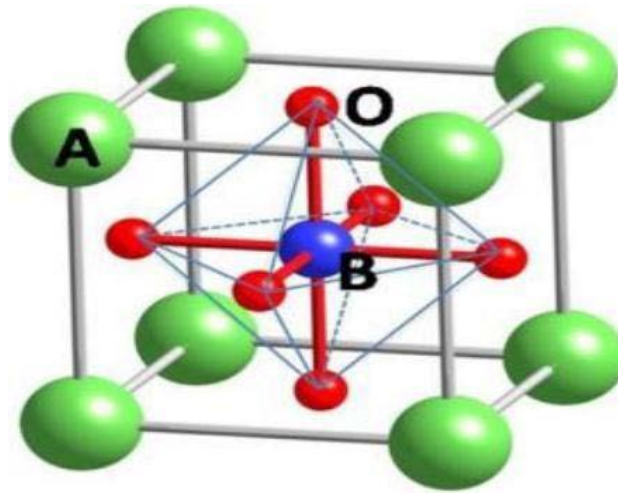


Figure (II.2): structure de types pérovskites

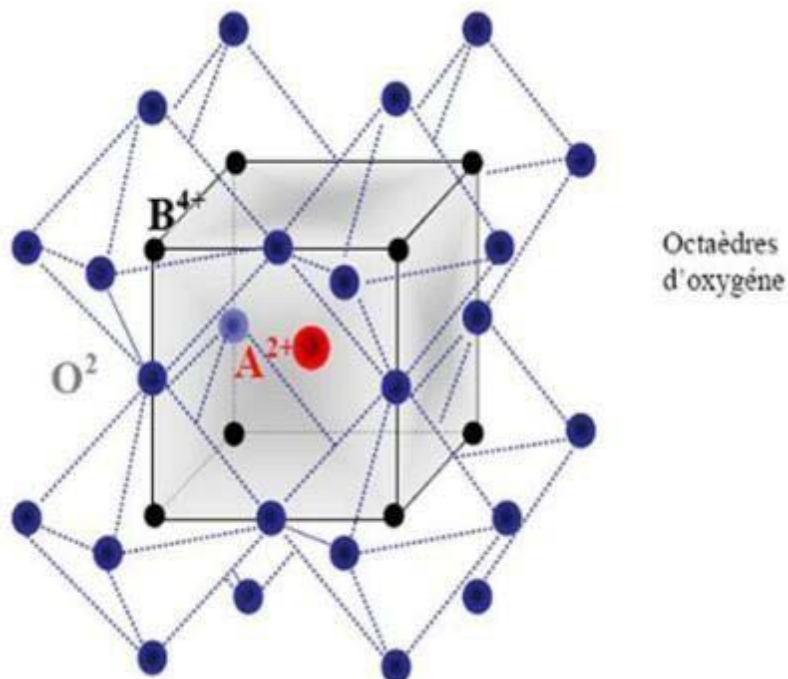


Figure (II.3): Les huit octaèdres présents dans la structure pérovskite.

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O. ^[1]

On peut distinguer deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- ♦ **Les pérovskites simples** : dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome
BaTiO₃, KNbO₃, NaTaO₃, PbTiO₃....

- ◆ **Les pérovskites complexes** : dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$.
- ◆ **Les doubles pérovskites** : le volume de la maille est le double de celui de la maille de la pérovskite par exemple : $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$.

II.2.3. Condition de stabilité d'une structure pérovskite

Dans le cas des pérovskites ABO_3 étudiées, suivant le type de cations A et B impliqués, la symétrie cubique de la structure pérovskite prototype peut-être abaissée. Dans la structure idéale, les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres BO_6 sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. La stabilité de cette structure idéale dépend des rayons ioniques respectifs des cations et des anions.

a. Facteur de Goldschmidt.

Dans le cas de la structure prototype idéale, les cations et les anions sont tangents entre eux ce qui peut se traduire par la relation de Goldschmidt :^[3]

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (\text{II.1})$$

R_A , R_O et R_B sont respectivement les rayons ioniques des atomes A, B et O. D'après Poix, la structure n'est possible que dans l'intervalle $0,8 \leq t \leq 1,08$, et ainsi le rayon ionique du cation A est toujours supérieur à celui du cation B.

Pour $t = 1$, il y a empilement compact parfait.

Pour $t > 1$, le cation B peut être mobile dans le réseau.

Pour $t < 1$, c'est le cation A qui peut être mobile dans le réseau.

La phase pérovskite est alors d'autant plus stable que t est proche de 1.

En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

Tableau (II.1) : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance ^[3]

t < 0.75 ilménite	0.75 < t < 1.06 Pérovskite			t > 1.06 hexagonal
	0.75 < t < 0.95 Distorsion orthorhombique	0.96 < t < 0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99 < t < 1.06 Cubique	

b. L'ionicté des liaisons

Le second critère de stabilité de la structure type pérovskite est l'ionicté des liaisons. La quantité de liaisons ioniques est proportionnelle à la différence d'électronégtivité entre les cations et les anions. Elle est déterminée par l'électronégtivité moyenne ^[4]:

$$\chi = \frac{1}{2} (\chi_{A-O} + \chi_{B-O}) \quad (\text{II.2})$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégtivité entre A et O, B et O. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques ^[5].

II.3. Domaines d'application des pérovskites

Au cours des dernières années, les pérovskites ont fait leur apparition en tant que matériaux de premier plan pour de nombreuses applications optoélectroniques. Cependant, les pérovskites à oxydes ont une histoire beaucoup plus longue et accomplissent un rôle essentiel dans de nombreuses applications technologiques. Les applications qui se basent sur les pérovskites trouvent leur voie vers l'utilisation industrielle, que ce soit dans des projets innovants comme les propriétés supraconductrices déjà utilisés dans des trains à lévitation magnétique au japon et dans des câbles électriques de réseaux de distribution urbains ou bien dans le domaine de la santé, comme les fluoro-pérovskites qui peuvent être utilisés dans le domaine médical pour mesurer la dose pendant la radiothérapie, et pouvant également être utilisés dans la fabrication de plaques d'imagerie radiologique pour les rayons X ^[6], les capteurs ont leur part aussi des pérovskites ^[7, 8], la magnéto-résistance ^[9, 10], le transistor ^[11] les cellules solaire ^[12], ainsi que les condensateurs de haute tension (high-voltage capacitor) ^[13] ^[14]. Les pérovskites sont étudiés d'une manière intensive ces dernières années, en raison de leurs propriétés optoélectroniques telle que la semi-conductivité, la permittivité diélectrique, la ferroélectricité, la thermoélectricité, de plus caractérisés par leurs abondance et leur faible cout. Grace à leurs propriétés extraordinaires, ces matériaux deviennent très prometteurs et jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Les pérovskites sont donc des candidats prometteurs dans le développement de nouveaux matériaux pour répondre aux besoins de nouveaux marchés de l'électronique moderne.

II.4. Zirconate de baryum BaZrO₃

II.4.1. Définition et structure :

Le zirconate de baryum de structure pérovskite, BaZrO₃, est un matériau réfractaire bien connu avec un point de fusion très élevé (2600°C), un faible coefficient de dilatation thermique, une mauvaise conductivité thermique, de bonnes propriétés mécaniques, une stabilité thermique et une faible réactivité chimique vis-à-vis des composés corrosifs ^[15,16].

La structure cristallographique de BaZrO₃ est cubique avec un groupe d'espace Pm3m. Les cations de Ba sont au sommet du cube, les atomes Zr au centre du cube et les oxygènes au centre des faces. Le paramètre cristallographique de la maille cubique est $a=4.19 \text{ \AA}$ ^[17]. Le BaZrO₃ est un matériau qui n'est pas ferroélectrique ^[18].

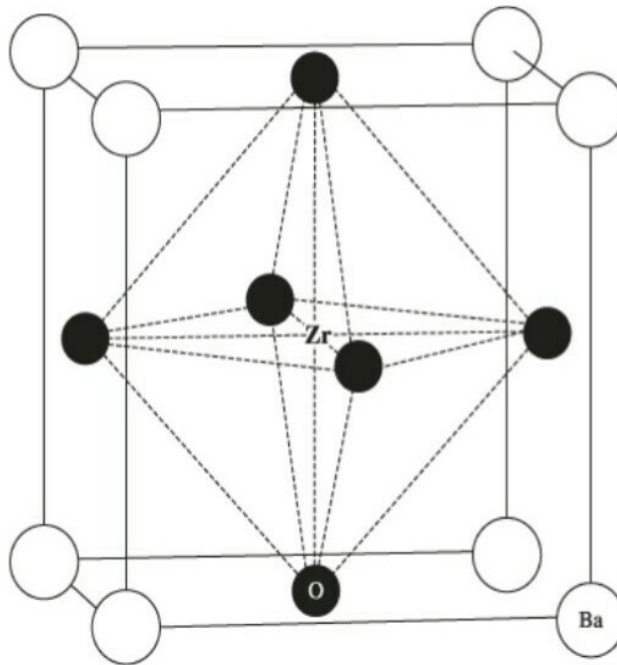


Figure (II.4) : la structure de BaZrO₃

II.4.2.Applications

Le composé BaZrO₃ a une température de fusion élevée environ 2600°C avec une vaste utilité en tant que matériau inerte servant comme creuset pour la réaction et frittage des supraconducteurs. Il peut aussi être un dopant dans la matrice de BaTiO₃. Dernièrement il a également été testé en tant que barrière thermique pour des jets supersoniques et comme capteur à haute température dans les milieux contenant H₂ ^[19].

II.5.Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu sur les matériaux à structure pérovskite de deux types : simple et complexe de la forme ABO_3 .

Nous avons défini les pérovskites selon leurs structures cristallines, et quelques critères de la stabilité, ainsi que l'intérêt de ces derniers suivant leurs propriétés d'usage. , et abordé les différents domaines d'application qui sont dus à leurs propriétés intéressantes.

puis l'étude consacrée spécifiquement au composé $BaZrO_3$ et ces application, qui fait l'objet de l'étude.

Le traitement des résultats obtenus à l'aide de la DFT tels que des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamique respectivement feront l'objet du chapitre suivant.

II.6. Référence bibliographie de chapitre II :

- [1] Jean-Jacques Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Cours et exercices corrigés*, DUNOD, PARIS (2000).
- [2] Christophe Huber, Thèse de doctorat, *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordable pour applications hyperfréquences*, Université BORDEAUX I (2003).
- [3] B. Guiffard, Thèse de doctorat, *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore*, INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON (1999).
- [4] M.Aillerie, *Cryst.Res. Technol.* 46 4, 368 – 372 (2011)
- [5] Lamrani.A, Thèse de doctorat, *Synthèse et caractérisation des matériaux diélectriques à structure pérovskite complexe de type $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{BO}_3$ (A=Sr, B=Zr...)*, Université MOULOU D MAMMERI TIZI-OUZOU (2011).
- [6] T. Krishnamoorthy, H. Ding, C. Yan, W. L. Leong, T. Baikie, Z. Zhang, *et al.*, "Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 23829-23832, 2015.
- [7] G. Murtaza and I. Ahmad, "First principle study of the structural and optoelectronic properties of cubic perovskites CsPbM_3 (M= Cl, Br, I)," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, pp. 3222-3229, 2011.
- [8] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids," *Physical Review B*, vol. 50, p. 7279, 1994.
- [9] E. Engel and S. H. Vosko, "Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations," *Physical Review B*, vol. 47, p. 13164, 1993.
- [10] L.-y. Huang and W. R. Lambrecht, "Vibrational spectra and nonlinear optical coefficients of rhombohedral CsGeX_3 halide compounds with X= I, Br, Cl," *Physical Review B*, vol. 94, p. 115202, 2016.
- [11] B. Erdinc, M. N. Secuk, M. Aycibin, S. E. Gülebagan, E. K. Dogan, and H. Akkus, "Ab-initio study of CsGeCl_3 compound in paraelectric and ferroelectric phases," *Ferroelectrics*, vol. 494, pp. 138-149, 2016/04/08 2016.
- [12] M. Roknuzzaman, K. K. Ostrikov, H. Wang, A. Du, and T. Tesfamichael, "Towards lead-free perovskite photovoltaics and optoelectronics by ab-initio simulations," *Scientific reports*, vol. 7, p. 14025, 2017.

- [13] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, and M. Driz, "Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of KMgF₃," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 91, pp. 185-191, 2005.
- [14] R. d. L. Kronig, "On the theory of dispersion of x-rays," *Josa*, vol. 12, pp. 547-557, 1926.
- [15] J.L. Zhang, J.E. Evetts, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 778–785.
- [16] B. Robertz, F. Boschini, R. Cloots, A. Rulmont, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 1185–1187.
- [17] D. Grossin, Thèse de doctorat, Développement du procédé d chauffage micro- ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières, Université de CAEN (2006) .
- [18] J. Ravez, Les Diélectriques de types pérovskites pour condensateurs céramiques, Cours de la libération, Laboratoire de chimie du solide du CNRS, Université de Bordeaux I (1986).
- [19] A.Aimable, B.Xin, N.Millot, D.Aymes, Continuous hydrothermal synthesis of nanometric BaZrO₃ in supercritical water, *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY* 181 183-189 (2008).

Chapitre III

Résultats et discussion

Chapitre III Résultats et discussion

III.1.Introduction

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité ...etc.), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle), et propriétés optiques (constante diélectrique, l'indice de réfraction, Absorption) de composé de pérovskite simple ABO_3 , (A=Ba, B=Zr,) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2k. En utilisant plusieurs approximations comme GGA et mBJ pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation.

III.2. Détails des calculs

Dans cette étude, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k qui est une implémentation de la méthode (FP-LAPW) dans le cadre de la (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof ^[1].

Pour améliorer le gap énergétique :

- L'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) ^[2].
- Le paramètre de coupure $R_{MTmin} * K_{MAX}$, 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. (G_{max}) est la norme du plus grand vecteur réciproque utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
- La densité d'état et les propriétés optiques de composé $BaZrO_3$ nécessite un grand nombre de k_{points} . Dans ce travail ce nombre égal a 10000 points. le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin, les valeurs choisis dans nos calculs sont regroupées dans le **tableau (III.1)**.

Le compose	L'approximation	$R_{mt} * K_{max}$	K_{points}	K_{points} optiques	G_{max}	$R_{MT}(Ba)$	$R_{MT}(Zr)$	$R_{MT}(O)$
BaZrO ₃	GGA-mbj	9	10000	10000	12	2.5	2.0	1.81

Tableau III.1 : Les valeurs de R_{mt}^* , K_{max} , G_{max} , $R_{MT}(Ba)$, $R_{MT}(Zr)$, $R_{MT}(O)$ pour le composé BaZrO₃

III.3. Les propriétés structurales du composé BaZrO₃

III.3.1. Structures cristallographiques de BaZrO₃

Le composé examiné dans ce travail est composite pérovskite..La structure pérovskite générale ABO₃ est décrite par une maille cubique de groupe d'espace Pm3m[3]

Les ions occupent les positions cristallographiques suivantes dans la maille :

Ba aux sommets de la maille (0,0,0)

Zr au centre de la maille : ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

O aux centres des faces : ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

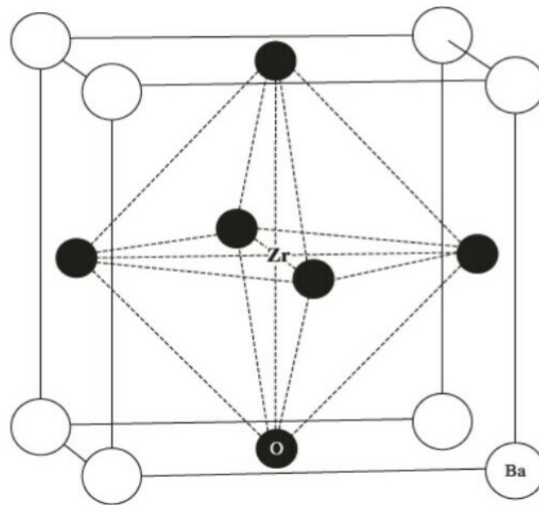


Figure III.1: La structure cristalline du composé BaZrO₃

La configuration électronique du composé $BaZrO_3$ donnée dans le tableau suivant :

Elément	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique
Ba	56	[Xe]6s¹
Zr	40	[Kr] 4d²5s²
O	8	1s²2s²2p⁴

Tableau III.2 : les configurations électroniques de chaque élément du $BaZrO_3$

III.3.2. Détermination des paramètres structuraux du composé $BaZrO_3$

La détermination des propriétés structurales du matériau étudié c'est une étape très importante dans un calcul ab-initio, elle permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optique ...).

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs des paramètres du réseau **a** prises au voisinage de la valeur expérimentale. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan (1944) ^[4].

$$E(v)=E_0+\frac{B}{B'(B'+1)}\left[v\left(\frac{V_0^{B'}}{V^{B'}}\right)-v_0\right]+\frac{B}{B'}(v-v_0) \quad (\text{III.1})$$

E_0 et V_0 étant l'énergie et le volume de l'état fondamental.

B , B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression P :

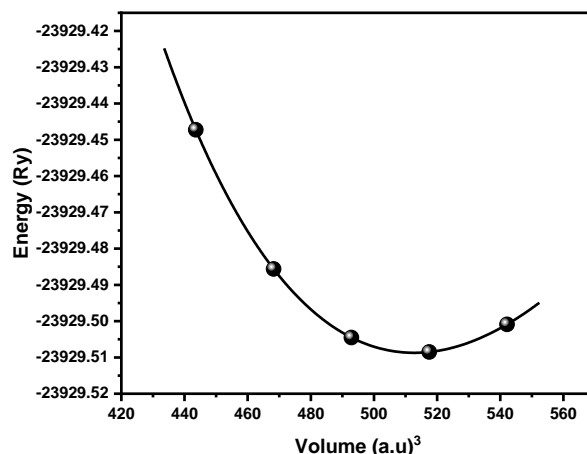
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III.3})$$

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale $E(R_y)$ en fonction du volume

En utilisant l'approximation GGA et nous les représentons dans **la figure (III.2)** ci-dessous, on constate que l'énergie minimale est égale -23929.51Ry et le volume est égale -520(a.u)³

A partir de cette figure on trouve le paramètre de réseau égale 4.2352(Å°) .



Figure(III.2): La variation de l'énergie totale $E(R_y)$ en fonction du volume du composé $BaZrO_3$

Le compose	Les paramètres	Nos calculs (GGA)	Résultats théoriques	Résultats expérimentaux
BaZrO₃	a(A°)	4.23	4.19 ^[5]	4.23 ^[8] 4.22 [6] 4.14 ^[7]
	B	150.26	145.25 ^[5]	145.25 ^[8] 155.90 ^[6]
	B'	4.39	4.5 ^[5]	4.52 ^[8] 3.9 ^[6]
	$E_{min}(R_y)$	-23929.50	-	-
	V_0	512.65	-	-

Tableau III.3 : Les propriétés structurales du composé **BaZrO₃** : le paramètre du Réseau a (A°), le module de compressibilité B, sa dérivée B' et l'énergie Minimale $E_{min}(R_y)$.

Nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponible dans la littérature. Ils sont également en bon accord avec les résultats théoriques.

III.4. Les Propriétés électroniques de composé **BaZrO₃** :

Les propriétés électroniques d'un solide s'intéressent à l'étude de la structure de bandes électroniques et de la densité d'états DOS afin de déterminer la nature électronique du matériau, à savoir métallique, semi-conducteur, isolant ainsi que le type des liaisons formé entre les différents éléments de ce solide, énergie de gap et distribution des charges.

III.4.1. La structure de bandes

LA structure de bandes de composé $BaZrO_3$ calculée, par la méthode FP-LAPW en se basant sur l'approximation mBJ-GGA dans la zone de Brillouin entre -14 eV et 8 eV selon les points de haute symétrie est présentée dans la **figure III.5**, le niveau de Fermi est y représenté aussi.

- **Gap direct** : le minimum de la bande de conduction possède le même vecteur K que le maximum de la bande de valence.
- **Gap indirect** : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés dans des points différents de l'espace réciproque.

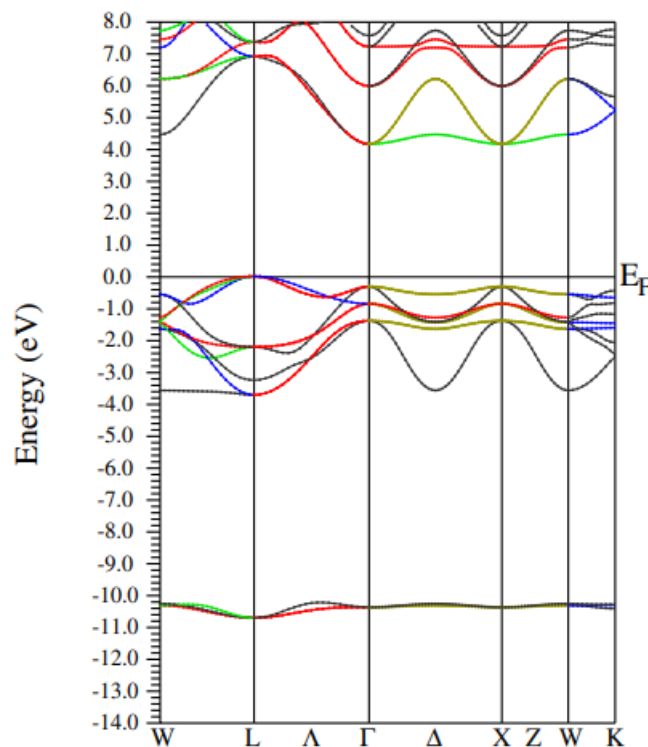


Figure III.3 : La structure des bandes du composé $BaZrO_3$ calculée par L'approximation mBJ-GGA.

Le calcul de structures de bandes électronique notamment au voisinage du niveau de Fermi, montre que $BaZrO_3$ est un semi-conducteur à gap indirect puisque le maximum de la bande de valence (VBM) se produit au point L et le minimum de la bande de conduction (CBM) située dans différent point Γ dans la zone de Brillouin, nos calculs du gap d'énergie par l'approximation mBJ (4.261eV) qui permet la correction d'énergie de gap est plus efficace que l'approximation GGA(3.291eV) et en bon accord avec les résultats expérimentaux et les études théoriques mentionnés.

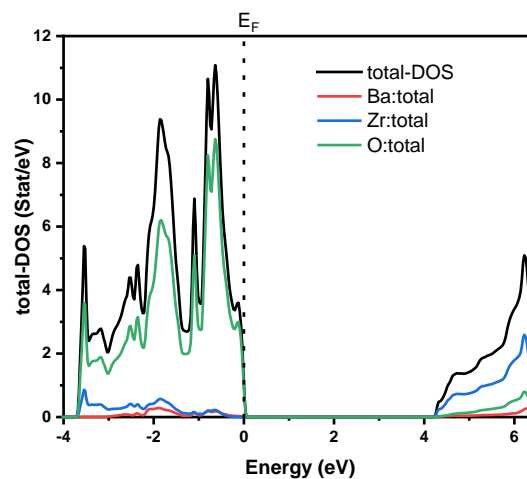
L'approximation	Nos calculs	Résultats théoriques	Résultats expérimentaux
Mbj	4.261eV	4.62 ^[10]	5.3 ^[9]
GGA	3.291eV	3.40[10] 3.15 ^[8]	

Tableau III.4 : les valeurs du gap d'énergie pour le composé BaZrO_3 par les Approximations GGA, mBJ

III.4.2. Les densités d'états totales et partielles (DOS).

La densité d'états (**DOS**) est une grandeur physique importante pour comprendre la Nature de la structure de bandes électroniques. La plupart de propriétés physiques Sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états.

Les courbes de la densité d'états totale (**TDOS**) et partielle (**PDOS**) pour le composé BaZrO_3 , sont illustrées sur les **figures (III.4 et III.5)**.



Figure(III.4): Densité d'états totale (TDOS) calculée pour le composé BaZrO_3 par L'approximation **mBJ-GGA**.

A partir de la figure :

On remarque que la contribution de l'atome d'oxygène est dominant dans le composé dans la bande valence par contre la bande de conduction est domine par les orbitales de **Zr**.

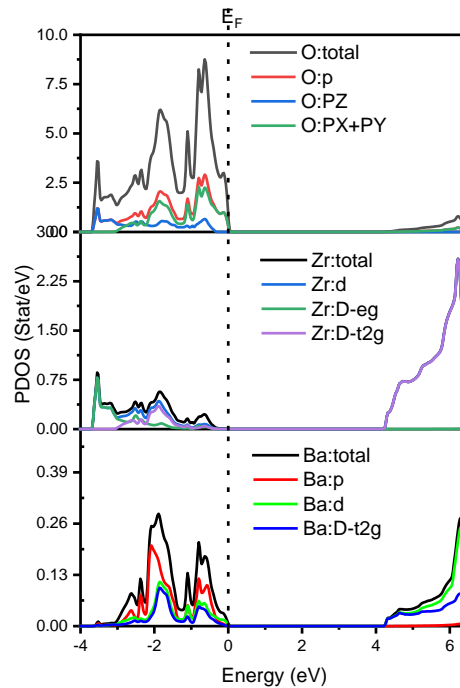


Figure (III.5): La densité d'états partielle (PDOS) de BaZrO_3 calculée par l'approximation **mBJ-GGA**.

A partir de la figure

Pour l'atome O Nous remarquons que la bande de valence contient deux régions énergétiques distinctes :

- ✓ La partie 1 entre (-4 eV et -3 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale pz de l'atome O.
- ✓ La partie 2 (-3 eV et E_F), on remarque une contribution forte de l'orbitale p et l'orbitale px+py de l'atome O et une faible contribution de l'orbitale PZ.

Par contre dans la bande de conduction contient **une seule région entre (4.3 et 6 eV)** est dominée par la contribution de l'orbitale px+py de l'atome O .

Pour l'atome Zr Nous remarquons que la bande de valence contient une seule région énergétique.

- ✓ La partie entre (-4 eV et E_F) est dominée par la contribution de l'orbitale d, D-eg de l'atome Zr.
- ✓ **la bande de conduction** contient **une seule région entre (4.3 et 6 eV)** est dominée par la contribution de l'orbitale D-t2g .

Pour l'atome Ba Nous remarquons que la bande de valence contient une région énergétique La partie entre (-3eV et E_F) on remarque une contribution forte de l'orbitale p l'atome Ba.

Ainsi que l'orbitale D est plus dominant dans la bande de conduction.

III.5. Propriété optiques.

Selon les propriétés électronique et à l'aide de la structure de bande, nous avons trouvé que le composé BaZrO₃ a une gap indirecte de semi-conducteur. Ce composé est donc un bon candidat pour l'application dans l'optoélectronique.

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans la compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Dans cette partie l'étude des propriétés optiques du composé BaZrO₃ de comportement semi conducteur (gap indirecte) en utilisant seulement l'approximation mBJ.

III.5.1. La fonction diélectrique

L'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique noté $\epsilon(\omega)$, qui peut être décomposée en partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ ^[11] à souvent :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (III.4)$$

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique s'écrit sous la forme : ^[12]

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{K,v,c} |\langle \psi_K^c | \vec{u} \cdot \vec{r} | \psi_K^v \rangle|^2 \delta(E_K^c - E_K^v - \hbar\omega) \quad (III.5)$$

Où e est la charge de l'électron et ω est la fréquence des photons incidents, Ω est le volume du cristal et \vec{r} est le vecteur de position, \vec{u} est le vecteur unitaire définissant la polarisation de l'onde électromagnétique incidente, ψ_K^c et ψ_K^v sont les fonctions d'onde de la bande de conduction (**CB**) et de la bande de valence (**VB**), respectivement. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique est calculée à partir de la partie imaginaire en utilisant la transformation de Kramers-Kronig ^[13-14] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (III.6)$$

Où P implique la valeur principale de l'intégrale.

On a tracé la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans la **Figure (III.6)** on présente la partie réelle de la fonction diélectrique dont La quantité mesurable la plus importante de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$, est sa valeur limite par rapport à la fréquence zéro $\epsilon_1(0)$, qui est la constante diélectrique statique, qui dépend fortement de la valeur du gap, il est inversement proportionnelle à l'énergie de gap (E_g), selon le modèle de **Penn** ^[15].

Composé	$\epsilon_1(0)$	Expérimentale	Théorique
BaZrO₃	3.2	4.3 ^[16]	-

Tableau(III.4) : la valeur de $\epsilon_1(0)$ comparée aux résultats théoriques et expérimentaux d'autres auteurs.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ augmente jusqu'à une valeur maximum (à environ 5.2eV). Après cela, il décroît progressivement et devient négative dans d'autre intervalle d'énergie (supérieure à 9.5eV), ceci montre que dans cette région d'énergie, les ondes électromagnétiques incidentes sont principalement dispersées par ce composé dans cette zones d'énergie ^[13], (Voir la **figure III.6**). Par conséquent, notre matériau présente un comportement métallique et peut être utilisé à des fins de protection contre les radiations dans cette gamme d'énergie.

La partie imaginaire traduit l'absorption du matériau pendant l'interaction avec l'onde électromagnétique, c'est-à dire l'étendue de l'interaction du matériau avec les ondes électromagnétiques à différente fréquence. Autrement dit, la réactivité de notre oxyde avec la lumière à différent longueurs d'ondes. Donc, les spectres optiques principaux dus à la transition des bandes de valence maximales aux bandes de conduction minimales nécessitent la connaissance de la fonction diélectrique imaginaire $\epsilon_2(\omega)$.

Avant le seuil, ce matériau est transparent et au-delà, on remarque une croissance rapide de $\epsilon_2(\omega)$, avec une succession de pics qui sont dues aux transitions inter-bandes entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction. Le premier point critique de $\epsilon_2(\omega)$ se trouvent à 4.2 eV. Ce point critique est l'énergie qui donne le seuil des transitions optique indirecte ($L_v - \Gamma_c$).

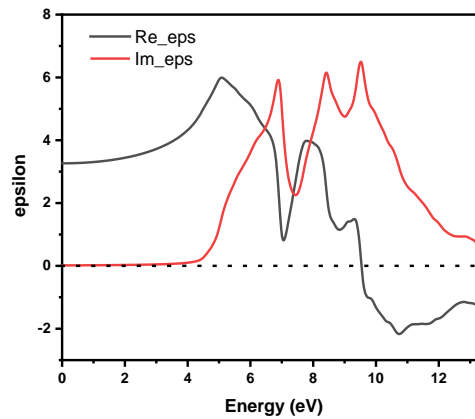


Figure (III.6) : Fonction diélectrique : ϵ_1 la partie réelle et ϵ_2 la partie Imaginaire

III.5.2.L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie sont représentés sur la figure (IV-19) dans une gamme d'énergie $[0 - 12\text{eV}]$.

$$n(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.7})$$

$n(\omega)$: est l'indice de réfraction.

$k(\omega)$: est le coefficient d'extinction.

L'indice de réfraction complexe n est directement reliée à ϵ par :

$$n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)} \quad (\text{III.8})$$

$$n = \sqrt{3.2} = 1.73$$

L'indice de réfraction statique $n(0)$ s'avère avoir une valeur de 1,73. L'indice de réfraction $n(\omega)$ augmente avec l'accroissement de l'énergie des photons pour atteindre sa valeur maximale d'environ 2,45 dans la gamme des énergies des rayons ultraviolets, puis diminue à la valeur minimale d'environ 0,25. La valeur du maximum local du coefficient d'extinction $k(\omega)$ correspond au paramètre $\epsilon_2(\omega)$ étant égal à zéro. L'origine de ces structures dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique explique également les structures observées dans l'indice de réfraction.

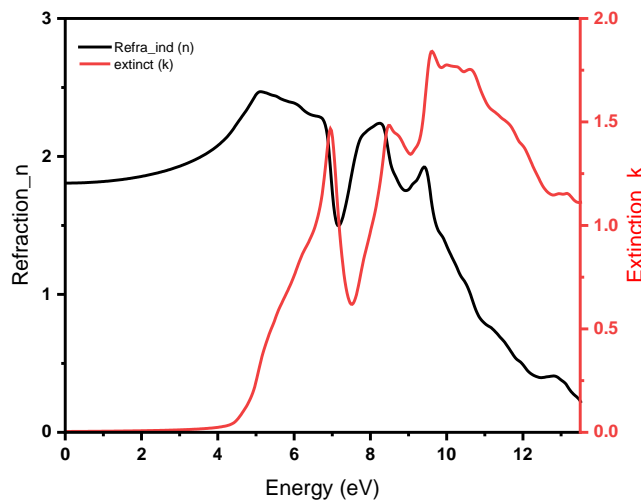


Figure (III.7): L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction pour BaZrO₃

II.5.3. Le Coefficient d'absorption et la conductivité optique :

III.6.2. Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$

Le coefficient d'absorption inter bandes $\alpha(\omega)$ caractérise la partie d'énergie absorbée dans une unité de longueur de solide. Il dépend de la fonction diélectrique complexe et donné par la formule suivante:

$$\alpha(\omega) = 2\omega \left\{ \frac{1}{2} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right] \right\}^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

Le spectre du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ calculé en utilisant l'approximation mBJ, est indiqué dans la figure (III.7.), il affiche une bonne absorption optique. L'absorption commence pour notre composé **BaZrO₃** à environ 4.2 eV, qui correspond à la longueur d'onde suivante $\lambda=288$ nm. Donc situé dans le domaine ultra-violet. Ce point correspond au gap 4.26 eV .La **figure (III.7)** montre qu'il y a une forte absorption entre 4.26 eV et 11 eV. Cet intervalle est lié à des longueurs d'onde de (288 nm \rightarrow 91 nm). Donc L'absorption est localisée principalement pour notre composé dans l'ultra-violet et par conséquent il est un dispositif puissant dans l'exploitation comme capteur.

- **La conductivité optique**

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ relie le champ électrique oscillant $E(\omega)$ à la densité du courant $j(\omega)$ de la manière suivante ^[17] :

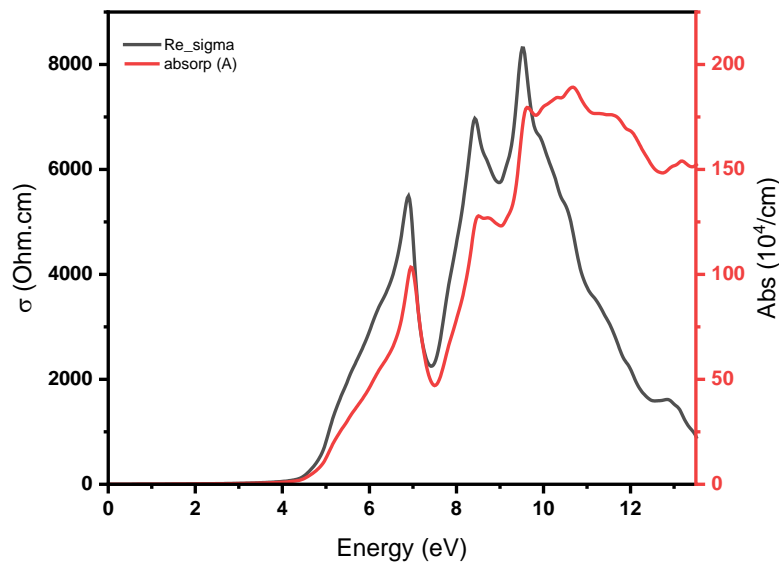
$$j(\omega) = \sigma(\omega) E(\omega) \quad (\text{III.10})$$

Et quand, il se convertit en conductivité électrique. Il a une relation directe avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique, et sa partie réelle peut être calculée par la relation suivante ^[18] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (\text{III.11})$$

Plusieurs pics correspondant aux transitions entre les bandes sont présents dans le spectre de conductivité optique présenté dans **la Figure (III.7)**. Des arêtes vives apparaissent à 8-16 eV dans la région ultra-violette.

Les spectres de la conductivité présentent des pics importants dus à la fréquence de plasmon qui détermine le nombre des électrons traversant la bande de valence vers la bande de conduction .



Figure(III.8) : Le coefficient d'absorption et la conductivité optique

III.6.Références bibliographie de chapitre III

- [1] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [2] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124. 221101 (2006).
- [3] D. Grossin, Thèse de doctorat, Développement du procédé d chauffage micro- ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières, Université de CAEN (2006).
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [5] D. Grossin, Thèse de doctorat, Développement du procédé d chauffage micro- ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières, Université de CAEN (2006).
- [6] N. Iles ,A. Kellou, K. Driss Khodja, B. Amrani, F. Lemoigno, D .Bourbi, H.Aourage ,Comput.Mater.Sci.39,896(2007).
- [7] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rerat, A.H. Rashek, N. Iles, B. Bouhafis, Solid State communications 136 120-1250(2005).
- [8] K.H. Hellwge, A.M. Hellwege , ferroelectrics and related substances, New series, Vol.3, Landolt-Bornstein, springer Verlag, Berlin(1969).
- [9] J.Robertson, J ournal of vacuu science and Technology B 18 ,1785(2000).
- [10] R.RAHMANI ,caclules des proprietes .
- [11] L. Zuppiroli. and M.-N. Bussac (2009).Traité de la lumière, PPUR presses polytechniques.
- [12] M. Segall, P. J. Lindan, et al. (2002). "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code." Journal of Physics: Condensed Matter 14(11): 2717.
- [13] H. Kramers, (1927). "AttiCongr. Intern.Fisici, Como." Como 2: 545
- [14] J. Patterson, J. D. and B. C. Bailey (2007). Solid-state physics: introduction to the theory, Partie 10 Optical Properties of Solids, Springer Science & Business Media.
- [15] D.R. Penn, Phys. Rev 128, 2093 (1962).
- [16] N.W.Aschroft, N.d. Mermin, Solid state physics.(2004).p.330-333.

[17] J.M. Khoshman, P. Jakkala, D.C.Ingram, M.E.Kordesch: *J. NonCryst. Solids* 31 (2016) 440.

[18] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo: *Computer Physics Communications* 1 (2006) 175.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Le sujet traité dans ce mémoire de master académique en Physique Appliquée.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques des **Zirconate de baryum BaZrO₃**, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total implémenté dans le code *Wien2k* et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

- ✓ L'étude des propriétés structurales de ce composé a montré que le paramètre de réseau, le module de compressibilité du sont généralement Comparables avec les données disponible.
- ✓ Pour les propriétés électroniques et à partir des Calculs effectués, nous avons conclu que le composé BaZrO₃ est un semi-conducteur multi bande avec un gap indirect égale à $= 3.29$ eV (le gap trouvé par l'approximation GGA).
- ✓ Les calculs de la densité d'états totales (DOS) au voisinage du niveau de fermi a Permis de montrer la contribution de chaque orbitale à la structure électronique.
- ✓ Pour les propriétés optique a partir des calculs effectués, nous avons conclu que Les valeurs statiques de la vraie fonction diélectriques et l'indice de réfraction sont ($\epsilon = 3.2, n = 1.73$)

Nos prédictions obtenues pour la fonction diélectrique, l'absorption, la réflectivité et la Conductivité optique indiquent que ce composé a des potentiels d'applications Technologiques telles que les capteurs en optoélectronique et la fabrication des Composants optiques contrôlant l'état de polarisation de la lumière.

Aussi pour les Applications potentielles de la conversion d'énergie solaire.

Résumé

Nous avons étudié et réalisé un calcul théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (**FP-LAPW**) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenté dans le code wien2k, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, et optiques des composés pérovskite ABO_3 ($A=Ba$, $B=Zr$).

Les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs expérimentales et sont représentés et interprétés, Nous avons étudié les propriétés structurales telles que le paramètre de maille, le Module de compressibilité et sa dérivée. Et la propriété électronique telle que la structure de bande et Les densités d'états totales et partielles (DOS). Et la propriété optique telle que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, l'absorption et la conductivité optique.

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par différents approximations (GGA, mBJ).

Abstract

We studied cubic perovskite materials using the method of plane waves full potential linearized augmented (**FP-LAPW**) based on the theory of density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k code, to determine the structural properties electronic, and optical ABO_3 compounds ($A = Ba$, $B = Zr$).

the results are in agreement with the experimental values and are represented and interpreted. We have studied the structural properties such as the lattice parameter, the compressibility modulus and its derivative. and electronic property such as band structure and total and partial state densities (**DOS**). And the optical property such as the dielectric function, the refractive index, absorption and optical conductivity.

The potential for exchange and correlation is treated by various approximations (GGA, mBJ).

ملخص

قمنا في هذا العمل بانجاز دراسة نظرية للمركبات البيروفسكية بالاعتماد على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً **FP-LAPW** في إطار نظرية تابعة الكثافة المدمجة في برنامج **Wien2K** باستخدام كمن التبادل والترابط باستعمال التقريبات **GGA** و **mBJ** وهذا لتعيين الخواص البنوية والالكترونية والضوئية للمركب **BaZrO3**. تمت دراسة الخصائص البنوية (ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاط ومشتقاته الأولى) والخصائص الإلكترونية (بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات) وكذلك الخصائص الضوئية (ثابت العزل الكهربائي، معامل الانكسار ومعامل امتصاص). توافقت نتائج البحث مع النتائج التجريبية والنظرية السابقة.