

N°d'ordre :

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**Université de Saida – Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences**

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en Sciences

Spécialité : Physique

Par :

TEMMAR Fatma

Thème :

***Etude des propriétés structurales, élastiques,
électroniques, optiques et thermoélectriques des
pérovskites cubiques ABO_3***



Thèse soutenue le **08/07/2020** devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	Lasri Boumediene	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	Boudali Abdelkader	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	Zemouli Mostefa	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	Mokaddem Allel	MCA	Centre universitaire – El Bayadh	Examineur
05	Bensaid Djillali	MCA	Centre universitaire – Ain temouchent	Examineur
06	Berber Mohamed	MCA	Centre universitaire – El Bayadh	Examineur

" دراسة الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والبصرية والكهربائية الحرارية للبيروفسكيات المكعبة ABO_3 "

الملخص:

الهدف من أطروحة الدكتوراه هو إجراء العمليات الحسابية للمبادئ الأولى باستخدام طريقة FP-LAPW ، التي يتم تنفيذها في كود WIEN2k بناءً على DFT. تم تطبيق الطريقة لدراسة الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والبصرية والكهربائية الحرارية للأربعة بيروفسكيات ذات البنية المكعبة. يتم حساب أمثلية معلمات الشبكة ووحدة الانضغاط B ومشتقاتها B من خلال تقريب التدرج المعمم لكل من ((Perdiew Burke-Ernzerhof (96)) و ((GGA-PBEsol (2008)) وتقريب الكثافة من تدور المحلية (L(S)DA). تم تأكيد الاستقرار الهيكلي من خلال حساب الثوابت المرنة (C_{11} ، C_{12} ، C_{44})، معامل الضغط B، معامل القص G، معامل Young's، نسبة Poisson ν ، النسبة B/G، ويتم حساب عامل متباين الخواص. تعتبر الأكاسيد التي يتم تناولها في هذا العمل مستقرة ومتباينة الخواص. المواد $KTaO_3$ و $BaMnO_3$ و $BaZrO_3$ هشة وتظهر $NaTaO_3$ طبيعة مرنة. يُظهر تحليل هيكل النطاق وكثافة الدولة أن $KTaO_3$ و $BaZrO_3$ و $NaTaO_3$ لها فجوة غير مباشرة $M-\Gamma$ و $KTaO_3$ و $NaTaO_3$ هي أشباه موصلات، و $BaZrO_3$ عبارة عن أشباه موصلات ذات فجوة واسعة و $BaMnO_3$ عبارة عن نصف المعدن في التكوين المغناطيسية المغناطيسية مع عزم مغناطيسي إجمالي لكل شبكة يساوي $3\mu_B$. هذه البيروفسكيات لها معاملات امتصاص عالية، والقيم المقدرة للفجوات الضوئية تعني أن $BaZrO_3$ يمتص الأشعة في الأشعة فوق البنفسجية، و $KTaO_3$ و $NaTaO_3$ تمتص في المرئي، و $BaMnO_3$ يمتص في الأشعة تحت الحمراء. وتخلص دراسة خصائص النقل إلى أن أشباه الموصلات تظهر سلوكًا يساهم في خصائص النقل. كلمات مفتاحية: Wien2k، البيروفسكيات، الخصائص المرنة، هيكل النطاق، الخصائص البصرية، خصائص النقل.

« Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des pérovskites cubiques ABO_3 »

Résumé :

Les calculs du premier principe sont effectués avec la méthode FP-LAPW, mis en œuvre dans le code WIEN2k basé sur la DFT. La méthode a été appliquée pour étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des quatre pérovskites à la structure cubique. L'optimisation de paramètre de réseaux, le module de compressibilité B et son dérivé B' sont calculés par l'approximation de gradient généralisé de Perdiew Burke-Ernzerhof (96), GGA-PBEsol (2008), et l'approximation de la densité de spin local (L(S)DA). La stabilité structurale a été confirmée par le calcul des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le module de compression B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson ν , le rapport B/G et le facteur d'anisotropie sont calculés. Les oxydes considérés dans ce travail sont stable et anisotropes. Les matériaux $BaZrO_3$, $BaMnO_3$ et $KTaO_3$ sont fragile et $NaTaO_3$ montre une nature ductile. L'analyse des structures de bande et des densités d'états montrent que $BaZrO_3$, $KTaO_3$ et $NaTaO_3$ présentent un gap indirect $M-\Gamma$, $KTaO_3$ et $NaTaO_3$ sont des semi-conducteurs, $BaZrO_3$ est un semi-conducteur à large gap et $BaMnO_3$ est un demi-métal dans la configuration ferromagnétique avec un moment magnétique total par maille égale à $3\mu_B$. Ces pérovskites présentent des coefficients d'absorption élevée, les valeurs estimées des gaps optiques signifient que $BaZrO_3$ absorbe les rayons dans l'ultraviolet, $KTaO_3$ et $NaTaO_3$ absorbent dans le visible, et $BaMnO_3$ absorbe dans l'infrarouge. L'étude des propriétés du transport conclue que les semi-conducteurs montrent un comportement qui contribue aux propriétés de transport.

Mots clés : Wien2k, Pérovskite, Propriétés élastiques, Structure de bande, Propriétés optiques et du transport.

« Studie of the structural, élastic, électronic, optic and thermoelectic properties of the cubic perovskite $BaZrO_3$, $BaMnO_3$, $KTaO_3$ et $NaTaO_3$ »

Abstract :

First principles calculations are performed using the FP-LAPW method, implemented in the WIEN2k code based on the DFT. The method was applied to study the structural, elastic, electronic, optic and thermoelectric properties of the four perovskites with the cubic structure. The lattice parameter optimization, the compressibility modulus B and its derivative B' are computed by the generalized gradient approximation of Perdiew Burke-Ernzerhof (96), PBEso-GGA (2008), and the density approximation of local spin (L(S)DA). The structural stability was confirmed by the calculation of the elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}), the compression modulus B, the shear modulus G, the Young's modulus E, the Poisson's ratio ν , ratio B/G and the anisotropy ratio are calculated. The oxides considered in this work are stable and anisotropic. The materials $BaZrO_3$, $BaMnO_3$ and $KTaO_3$ are fragile, and $NaTaO_3$ shows a ductile nature. Band structures and state density analysis show that $BaZrO_3$, $KTaO_3$ and $NaTaO_3$ have an indirect gap $M-\Gamma$, $KTaO_3$ and $NaTaO_3$ are semiconductors, $BaZrO_3$ is a wide-gap semiconductor and $BaMnO_3$ is a half-metal in the ferromagnetic configuration with a total magnetic moment per unit cell equal to $3\mu_B$. These perovskites have high absorption coefficients, the estimated values of the optical gaps mean that $BaZrO_3$ absorbs rays in the ultraviolet, $KTaO_3$ and $NaTaO_3$ absorb in the visible, and $BaMnO_3$ absorbs in infrared. The study of transport properties concluded that semiconductors exhibit behavior that contributes to transport properties.

Key words : Wien2k, perovskite, Elastic properties, Band structure, optic properties, transport properties.

REMERCIEMENT

Je remercie tout d'abord Monsieur le professeur Boudali Abdelkader, directeur de cette thèse, d'avoir accepté de m'encadrer, de m'aider durant ces quatre années. Je salue sa sympathie, sa patience et son aide tout au long de cette thèse. Je remercie et j'exprime ma gratitude à mon co-encadreur Dr Zemouli Mostefa qui m'a dirigé et encadré durant mon travail, leur compétence m'a donné un grand secours et soutien pour finir ce travail.

Je tiens aussi à remercier les membres de jury, j'adresse en particulier mes remerciements à Monsieur Lasri Boumediene, professeur à l'Université de Saida, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury. Je remercie également Mokaddem Allel et Berber Mohamed Maîtres de Conférences Classe A au Centre universitaire d'El Bayadh, Bensaid Djillali Maître de Conférences Classe A au Centre universitaire d'Ain temouchent, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Je remercie sincèrement mes collègues du laboratoire Physico-chimique, je pense particulièrement à ceux qui m'ont donné un coup de main en cas de besoin.

Je présente mes meilleurs remerciements à ma sœur Rabhia pour les bons et mauvais moments qu'on a passés ensemble son oublier celle qui nous a quitté, ma sœur Aicha. Je remercie également mon mari pour ces encouragements et son aide dans cette période de soutenance.

Enfin, je remercie ma mère pour son soutien durant l'ensemble de mon parcours universitaire. Je n'aurai jamais pu arriver jusque-là sans ses encouragements.

Table de matières

Introduction générale	02
Référence	04
Chapitre I : Etude bibliographique et présentations des pérovskites cubiques ABO₃	
Introductions	06
I.1 La valence des cations A et B	07
I.2 La structure cristalline de la pérovskite.....	07
I.3 Conditions de stabilité d'une structure pérovskite	08
I.4 Le comportement des matériaux	10
I.4.1 Le paramagnétisme	10
I.4.2 Le ferromagnétisme.....	10
I.4.3 Courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis	11
I.4.4 L'antiferromagnétiques	13
I.4.5 Influence de la température sur la transition ferro-paramagnétique	13
I.5 Présentations des matériaux ABO ₃	14
I.5.1 BaZrO ₃	14
I.5.2 BaMnO ₃	14
I.5.3 KTaO ₃ et NaTaO ₃	15
I.6 Référence	18
Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité	
II. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	22
Introduction	22
II.1 Équation de Schrödinger	22
II.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer	23
II.1.2 Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	24
II.1.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	26
II.1.4 Théorème de Kohn et Sham	26
II.1.5 Résolution numérique des équations de K-S	28
II.1.6 Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	28
II.1.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)	29
II.1.6.2 Approximation de gradient généralisé (GGA).....	29
II.1.6.3 Approximation GGA-PBEsol	30
II.2 Le code WIEN2K.....	31
II.3 Référence	33
Chapitre III : La méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel complet	
III La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).....	35
III.1 Les ondes planes (PW)	35
III.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	36

III.3	La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)	38
III.4	Amélioration de la méthode LAPW	39
III.5	La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)	40
III.6	Le concept de la méthode FP-LAPW.....	40
III.7	Référence	41
Chapitre IV : Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques		
Partie 1	Etude des propriétés structurales et élastiques	44
IV.1.1	Etude des propriétés structurales	44
	Introduction	44
IV.1.1.1	Paramètres de teste de convergence.....	44
IV.1.1.2	Propriétés structurales.....	48
IV.1.1.3	Résultats des paramètres structurales et discussion	55
IV.1.2	Etude des propriétés élastiques.....	57
IV.1.2.1	Aspect théoriques.....	57
IV.1.2.2	Résultats et discussion.....	59
IV.1.3	Conclusion	62
IV.1.4	Référence	63
Partie 2	Etude des propriétés électroniques et optiques.....	67
IV.2.1	Etude des propriétés électroniques	67
IV.2.1.1	Les pérovskites BaZrO ₃ , KTaO ₃ et NaTaO ₃	68
	a) Structure de bande.....	68
	b) Densité d'états.....	69
IV.2.1.2	Structure de bande et densité d'états de la pérovskite BaMnO ₃	69
IV.2.1.3	Propriétés magnétiques du matériau BaMnO ₃	71
IV.2.2	Étude des propriétés optiques : Résultats et discussion.....	78
IV.2.3	Conclusion	86
IV.2.4	Référence	88
Partie 3	Etude des propriétés thermoélectriques.....	90
	Introduction.....	90
IV.3.1	Coefficient de Seebeck	90
IV.3.2	Le facteur de mérite et le facteur de puissance.....	91
IV.3.3	Les effets de transport dans les ferromagnétiques.....	92
IV.3.4	Résultats et discussion	93
	a) Les propriétés thermoélectriques en fonction du potentiel chimique	93
	b) Les propriétés thermoélectriques en fonction de la température.....	101
IV.3.5	Conclusion	106
IV.3.6	Référence	108
Conclusion générale et perspectives		110

Liste des Tableaux

I.1	Les rayons ioniques et les facteurs de tolérance des pérovskites BaZrO ₃ , BaMnO ₃ , KTaO ₃ et NaTaO ₃	09
I.2	Transitions de phase structurales des quatre pérovskites BaZrO ₃ , BaMnO ₃ , KTaO ₃ et NaTaO ₃	16
IV.1	Le rayon du sphere Muffin-Tin, les états de valence, les $R_{mt} \cdot K_{max}$, la grille des points k et G_{max} des pérovskites cubiques BaZrO ₃ , BaMnO ₃ , KTaO ₃ et NaTaO ₃	45
IV.2	La température de curie et l'énergie magnétique calculée par GGA-PBEsol pour les pérovskites cubiques BaZrO ₃ , BaMnO ₃ , KTaO ₃ et NaTaO ₃	49
IV.3	Paramètres de réseau (a , en Å), le module de compression (B_0 , en GPa) et sa dérivée par rapport à la pression (B'_0) pour BaZrO ₃ , BaMnO ₃ , KTaO ₃ et NaTaO ₃	56
IV.4	Les constantes élastiques (C_{ij} , en GPa) pour BaZrO ₃ , BaMnO ₃ , KTaO ₃ et NaTaO ₃	60
IV.5	Paramètres élastiques: module de compression (B_{HVR} , en GPa), module de cisaillement (G_{HVR} , en GPa), module de Young (E_{HVR} , en GPa), coefficient de Poisson (ν_{HVR}), le rapport de Pugh (G_H/B_H) et le facteur d'anisotropie (A) pour BaZrO ₃ , BaMnO ₃ , KTaO ₃ et NaTaO ₃	61
IV.6	La vitesse longitudinale (v_l , en ms ⁻¹), la vitesse transversale (v_t , en ms ⁻¹), la vitesse moyenne (v_m , en ms ⁻¹) et la température de Debye (Θ_D , en K) pour BaZrO ₃ , BaMnO ₃ , KTaO ₃ et NaTaO ₃	61
IV.7	Le gap d'énergie pour les pérovskites cubiques BaZrO ₃ , BaMnO ₃ , NaTaO ₃ et KTaO ₃	70
IV.8	Le moment magnétique total par maille, interstitielle et des atomes Ba, Mn et l'oxygène (M , en μ_B) de la configuration ferromagnétique (FM) pour la pérovskite cubique BaMnO ₃	71
IV.9	La fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, (en (eV) ⁻¹ , les spectres des coefficients d'absorption, le spectre de l'indice de réfraction et les gaps optique pour les pérovskites cubiques BaZrO ₃ , BaMnO ₃ , NaTaO ₃ et KTaO ₃	81
IV.10	Le coefficient de Seebeck (S , en mV/K), la conductivité électronique (σ/τ , en (Ω m s) ⁻¹), thermique (κ , en W/m.K.s), ZT et le facteur de puissance (FP, en W/m.K ²) et leurs position (μ , en eV) calculé par GGA-PBEsol pour les pérovskites cubiques BaZrO ₃ , KTaO ₃ et NaTaO ₃ et par GGA-PBE pour la pérovskite cubique BaMnO ₃ à la température ambiante	96
IV.11	Le coefficient de Seebeck (S , en mV/K), la conductivité électronique (σ/τ , en 10 ¹⁷ (Ω m s) ⁻¹), thermique (κ , en 10 ¹⁵ W/m.K.s), ZT et le facteur de puissance (FP, en 10 ¹¹ W/m.K ²) à l'énergie de Fermi calculé par GGA-PBEsol pour les pérovskites cubiques BaZrO ₃ , KTaO ₃ et NaTaO ₃ et par GGA-PBE pour la pérovskite cubique BaMnO ₃ ...	106

Liste des figures

I.1	Cristal de pérovskite.....	06
I.2	Représentation de la structure pérovskite du matériau $BaZrO_3$	08
I.3	Différents ordres magnétiques présents dans un composé.	11
I.4	Schéma présente l'évolution des domaines sous un champ magnétique extérieur	11
I.5	Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du Champ magnétique	12
I.6	Structure ferromagnétique et antiferromagnétique.....	13
I.7	Illustration d'une transition Ferro-paramagnétique	13
I.8	La structure cubique de $BaZrO_3$, $BaMnO_3$, $KTaO_3$ et $NaTaO_3$ obtenu par XCrystDen..	17
II.1	Le schéma des calculs self-consistants de la fonctionnelle de densité.....	32
III. 2	Schéma de la répartition de la maille élémentaire.....	36
IV.1	Variation de l'énergie totale en fonction des points spéciaux k dans la première zone de Brillouin pour les pérovskites cubiques $BaZrO_3$, $BaMnO_3$, $KTaO_3$ et $NaTaO_3$	46
IV.2	Variation de l'énergie totale en fonction du produit $R_{mt} * K_{max}$ dans la première zone de Brillouin pour les pérovskites cubiques $BaZrO_3$, $BaMnO_3$, $KTaO_3$ et $NaTaO_3$	47
IV.3	L'énergie totale en fonction du volume calculé par GGA-PBEsol pour les pérovskites $BaZrO_3$, $BaMnO_3$, $KTaO_3$ et $NaTaO_3$ dans la configuration paramagnétique, ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (AFM).....	50
IV.4	L'énergie totale en fonction du volume calculé par GGA-PBE, LDA et GGA-PBEsol pour la pérovskite cubique $BaZrO_3$	51
IV.5	L'énergie totale en fonction du volume calculé par GGA-PBE, LDA et GGA-PBEsol pour la pérovskite hexagonale $BaMnO_3$	52
IV.6	L'énergie totale en fonction du volume calculé par GGA-PBE, LDA et GGA-PBEsol pour la pérovskite cubique $KTaO_3$	53
IV.7	L'énergie totale en fonction du volume calculé par GGA-PBE, LDA et GGA-PBEsol pour la pérovskite cubique $NaTaO_3$	54
IV.8	Les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour la structure cubique	68
IV.9	Structure de bande et densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la pérovskite cubique $BaZrO_3$ calculer par l'approximation GGA-PBEsol.....	72
IV.10	Structure de bande et densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la pérovskite cubique $KTaO_3$ calculer par l'approximation GGA-PBEsol.....	73
IV.11	Structure de bande et densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la pérovskite cubique $NaTaO_3$ calculer par l'approximation GGA-PBEsol.....	74
IV.12	Structure de bande des pérovskites cubique $BaZrO_3$, $KTaO_3$ et $NaTaO_3$ calculer par l'approximation mBJ.....	75

IV.13	Structure de bande de la pérovskite cubique BaMnO_3 calculé par l'approximation GGA-PBE.....	76
IV.14	Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la pérovskite cubique BaMnO_3 calculer par l'approximation GGA-PBE.....	77
IV.15	La fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, les spectres des coefficients d'absorption et les indices de réfraction des pérovskites cubiques BaZrO_3 et BaMnO_3 .	82
IV.16	La fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, les spectres des coefficients d'absorption et les indices de réfraction des pérovskites cubiques KTaO_3 et NaTaO_3	83
IV.17	Les gaps optiques calculés par GGA-PBEsol pour la pérovskite cubique BaZrO_3 et par GGA-PBE pour la pérovskite cubique BaMnO_3	84
IV.18	Les gaps optiques calculés par GGA-PBEsol pour les pérovskites cubiques KTaO_3 et NaTaO_3	85
IV.19	Module thermoélectrique en mode Seebeck.....	91
IV.20	(a) Le coefficient de Seebeck (S), (b) la conductivité électronique (σ/τ) et (c) thermique (κ) en fonctions du potentiel chimique à différentes températures pour les pérovskites cubiques KTaO_3 , NaTaO_3 et BaZrO_3	97
IV.21	(d) Le facteur de mérite (ZT) et (e) le facteur de puissance (FP) en fonctions du potentiel chimique à différentes températures pour les pérovskites cubiques KTaO_3 , NaTaO_3 et BaZrO_3	98
IV.22	Le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électronique (σ/τ) et thermique (κ) en fonctions du potentiel chimique à différentes températures pour la pérovskite cubique BaMnO_3 ((a) spin up et (b) spin dn).....	99
IV.23	Le facteur de mérite (ZT) et le facteur de puissance (FP) en fonctions du potentiel chimique à différentes températures pour la pérovskite cubique BaMnO_3 ((a) spin up et (b) spin dn).....	100
IV.24	(a) Le coefficient de Seebeck, (b) la conductivité électrique, (c) thermique, (d) ZT et (e) FP en fonctions de la température calculé par GGA-PBEsol à l'énergie de Fermi pour les pérovskites cubiques BaZrO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3	103
IV.25	Le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et thermique en fonctions de la température calculé par GGA-PBE à l'énergie de Fermi pour la pérovskite cubique BaMnO_3 pour le spin up, spin dn et spin total.....	104
IV.26	ZT et le facteur de puissance FP en fonctions de la température calculé par GGA-PBE à l'énergie de Fermi pour la pérovskite cubique BaMnO_3 pour le spin up et spin dn....	105

Introduction générale

Introduction

La pérovskite désigne aujourd'hui une structure atomique particulière, répandue dans la nature et facile à obtenir en laboratoire. Ce type de matériau peut créer de paires électrons-trous qui sont mobiles jusqu'à une microseconde et de doubler la fréquence de la lumière qui les traverse, cette particularité est à l'origine de nombreuses recherches dans des domaines variés de la physique et leurs applications.

Dans le monde des cellules solaires photovoltaïques, on trouve des cellules à base de silicium. Mais depuis peu, également des cellules à pérovskites. Chacune présente ses atouts et ses limites. Les panneaux solaires à base de silicium restent fragiles et chers à fabriquer, car la moindre impureté qui se glisse dans les cellules de silicium affecte dramatiquement son efficacité. La solution du matériau pérovskites est imparfait, moins cher et plus facile à fabriquer selon des procédés simples à température ambiante se transforme donc en semi-conducteur parfait susceptible de doubler l'efficacité d'une cellule solaire. Par contre, la production des cellules en silicium, que l'on retrouve dans la plupart des panneaux solaires aujourd'hui, est basée sur le chauffage à plus de 3000 degrés plus un traitement avec des produits toxiques [1]. Les cellules à pérovskites peuvent être imprimées grâce à des techniques simples, et sur tous types de surfaces. Leur flexibilité et leur semi-transparence pourraient permettre de transformer tout et n'importe quoi, des fenêtres aux ailes des avions, en panneaux solaires. Elles sont en outre très sensiblement plus efficaces que les cellules de silicium pour convertir les rayons du soleil en électricité. Le secret d'une telle efficacité se situe dans leur structure même, raison pour laquelle, les cellules photovoltaïques à pérovskites sont l'avenir de l'énergie solaire, qui pourrait surpasser les panneaux photovoltaïques actuels [2].

La combinaison des cellules à pérovskites et de silicium est à 25,2 %, peut-être même arrivé à 30 % plus efficace que les cellules de silicium classiques [3]. En effet, l'objectif de la cellule à double jonction, est de profiter des caractéristiques de deux cellules de nature différente pour maximiser la conversion des rayons lumineux en énergie électrique. Or la matière, pérovskites et silicium, sont complémentaires, car les premières convertissent plus efficacement la lumière bleue ou verte et le second, la lumière rouge ou infrarouge [4].

Les cellules à pérovskites sont donc à ce jour la technologie solaire ayant connu le développement le plus rapide de l'histoire [5] et malgré que ces cellules souffrent de problèmes de stabilité structurale, résistance à l'eau, à la température et aux UV solaires qui sont longtemps

subsisté, au profit des cellules en silicium qui dominent toujours le marché [6], les cellules à pérovskite sont devenues commercialement attractive [7]. Par ailleurs, l'utilisation de plomb ou d'étain pour la fabrication de cellules pérovskites à courte durée de vie pourraient présenter un obstacle à leur diffusion, du fait de la toxicité de ces matériaux [8], pour éviter ce problème, il est actuellement possible de s'inspirer de leur structure particulière pour imaginer des matériaux tout aussi efficaces, mais plus respectueux de l'environnement et de la santé humaine.

Ces matériaux pérovskites se présentent sous plusieurs formes, l'une de ces matériaux, les composés de type ABO_3 qui forment une famille d'oxydes complexes utilisés dans plusieurs applications technologiques dans le domaine des capteurs et de l'électronique. Bien qu'ils présentent tous à haute température la même structure cubique simple, l'intérêt pour ces composés réside en grande partie dans les distorsions structurales qu'ils peuvent développer à basse température. Ces distorsions peuvent être : ferroélectrique (FE), ferromagnétique (FM), antiferroélectrique (AFE), antiferromagnétique (AFM), ferrodistorive (FD), antiferrodistorive (AFD). Par exemple, en diminuant la température, le titanate de baryum ($BaTiO_3$) et le niobate de potassium ($KNbO_3$) subissent une même série de transitions de phases ferroélectriques, tandis que le $SrTiO_3$ a une seule transition de phase antiferrodistorive. Un autre exemple extrême est le $NaNbO_3$ qui subit au minimum six transitions de phases [9].

Vu les propriétés physiques variées de ces matériaux complexes pérovskites sans oublier les propriétés électroniques particulières qui permettent d'envisager leur utilisation dans l'élaboration de nombreux composants en microélectronique, nous proposons une étude théorique des différentes propriétés de quelques pérovskites de la forme complexe ABO_3 comme $BaZrO_3$, $BaMnO_3$, $NaTaO_3$ et $KTaO_3$ à la structure cubique. L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés électroniques et optiques de ces composés, ainsi que de leurs propriétés élastiques et thermoélectriques.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres et s'ouvre sur un premier chapitre consacré aux études bibliographiques sur les pérovskites et présentations des matériaux étudiée dans ce travail. Nous rappelons dans le deuxième chapitre, le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ainsi la méthode des ondes planes augmentées linéarisées plus les orbitales locale LAPW+lo dans sa version "Full Potential" est présenté dans le troisième chapitre. Le chapitre quatre aborde les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques. Enfin, nous clôturons ce manuscrit par une conclusion générale qui dressera le bilan de ce travail et s'ouvrira sur les perspectives des travaux avenir.

Référence

- [1] Saliba M, Matsui T, Seo J-Y, Domanski K, Correa-Baena J-P, Nazeeruddin MK, Zakeeruddin SM, Tress W, Abate A, Hagfeldt A, Grätzel M. Cesium-containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. *Energy and Environmental Science* 16 March 2016. DOI: 10.1039/C5EE03874J
- [2] Benard Pire, Yves Gautier, « Pérovskite », Encyclopædia Universalis [en ligne], *Article paru le 15 avril 2019*. (URL : <http://www.univesalis.fr/encyclopedie/perovskites/>)
- [3] Rendement annoncé par des chercheurs de l'École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL-Suisse).« NREL efficiency chart » [archive] [PDF], sur *nrel.gov*, https://fr.wikipedia.org/wiki/National_Renewable_Energy_Laboratory
- [4] Nathalie Mayer, « Cellules solaires photovoltaïques » Article paru le 11/11/2016. (<file:///E:/Introduction/Cellules solaires photovoltaïques/des perovskites pour plus d'efficacité.html>)
- [5] Silvia Collavini, Sebastian F. Völker et Juan Luis Delgado, « Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskite-Based Solar Cells », *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley-Blackwell, vol. 54, n° 34, 15 juillet 2015, p. 9757-9759 (ISSN 1433-7851, DOI 10.1002/anie.201505321, lire en ligne [archive]).
- [6] Georges Sabellicus, « Photovoltaïque : la fièvre pérovskite_ » [archive], sur *CNRS Le journal*, 23 juin 2015 (consulté le 18 juin 2016).
- [7] « Oxford PV to become heterojunction/perovskite solar cell manufacturer » [archive], sur *www.oxfordpv.com* (consulté le 30 mai 2020)
- [8] (en) Aslihan Babayigit, Dinh Duy Thanh, Anitha Ethirajan, Jean Manca, Marc Muller, Hans-Gerd Boyen et Bert Conings, « Assessing the toxicity of Pb- and Sn-based perovskite solar cells in model organism Danio rerio », *Sci. Rep.*, Nature Publishing Group, vol. 6, 13 janvier 2016, p. 18721 (ISSN 2045-2322, DOI 10.1038/srep18721, lire en ligne [archive]).
- [9] D. Vanderbilt and W. Zhong, First-principles Theory of Structural Phase Transitions for Perovskites : Competing Instabilities, *Ferroelectrics* 206, 181 (1998).

Chapitre 1

Etudes bibliographiques et présentation des pérovskites

BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃

I. Présentations des oxydes à structure pérovskite

Introduction

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskites (ABO_3) en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électroniques, les capteurs chimiques.

La pérovskite a été décrite en 1839 par le minéralogiste allemand *Gustave Rose* à partir d'échantillons découverts dans les montagnes de l'Oural, son nom provient de minéralogiste russe *Lev Alexeïevitch Perovski* (1792–1856) [1], ce nom a d'abord désigné le titanate de calcium de formule $CaTiO_3$, avant d'être étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant la même structure. Cette espèce minérale précieuse présente un aspect métallique avec une structure cubique simple et une couleur noir ou brun-rouge. Elle peut parfois être légèrement transparente (**Figure. I.1**).



Figure. I.1 : Cristal de pérovskite, un cube noir à faces planes.

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique selon le choix des atomes A et B. On retrouve ainsi des propriétés telles que la ferroélectricité ($BaTiO_3$), l'antiferroélectricité ($PbZrO_3$), le magnétisme ($LaMnO_3$), le ferromagnétisme ($YTio_3$), l'antiferromagnétisme ($LaTiO_3$), la supraconductivité ($SrTiO_3$), etc... [2]. De plus, leurs faibles différences

structurales et leurs propriétés extrêmement variées pourraient, en les associant par épitaxie, leur donner un champ d'applications potentiellement plus large que celui des semi-conducteurs classiques.

I.1 La valence des cations A et B

Dans la structure ABO_3 , les cations A et B peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, afin de remplir sa couche électronique $2p$, mais la charge globale de la structure reste nulle. Ainsi la somme de la valence des cations A et B doit être égale à +6 pour compenser celle des trois oxygènes (-6) qui reste fixe. L'état de valence des cations A et B pourra différer d'une pérovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes : $A^{+1}B^{+5}O_3^{-2}$ (KTaO₃, NaTaO₃), $A^{+2}B^{+4}O_3^{-2}$ (BaZrO₃, BaMnO₃), $A^{+3}B^{+3}O_3^{-3}$ (BiAlO₃).

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 : $AA'BO_3$, $ABB'O_3$, $AA'BB'O_3$, etc

I.2 La structure cristalline de la pérovskite ABO_3

La structure pérovskite générale $A^Y+B^{X+}O_3^{2-}$ est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Le cation A^Y+ (alcalins, alcalino-terreux ou terres rares) a pour voisins douze ions O^{2-} dans un environnement cuboctaédrique très déformé, sa coordinence est 12. Le cation B^{X+} de métaux de transitions a pour voisins six ions O^{2-} dans un environnement octaédrique, sa coordinence est 6. Les atomes d'oxygène sont distribués sur deux sites non-équivalents, O_1 et O_2 . Tous deux ont pour voisins deux ions B^{X+} et quatre ions A^Y+ dans un environnement octaédrique, leur coordinence est (2+4).

Nous pouvons montrer sa par la **Figure. I.2** qui présente l'exemple de composé BaZrO₃. Les ions de l'oxygène O^{2-} occupant le centre de chaque face du cube, les cations Ba^{2+} se situent aux sommets de la maille et le cation Zr^{4+} se situe au centre de la maille sur le site octaédrique.

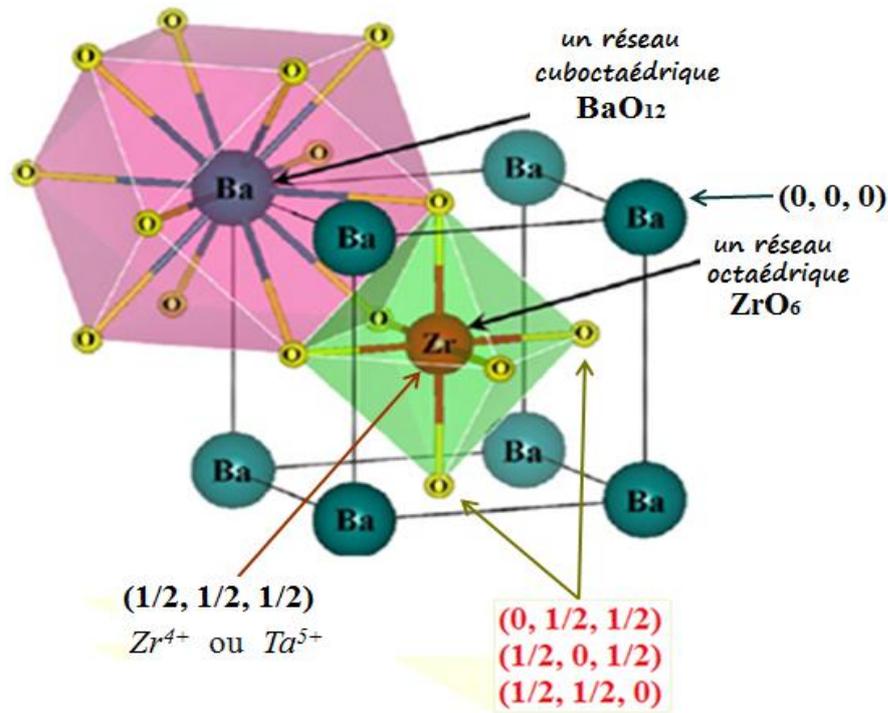


Figure. I.2 : Représentation de la structure pérovskite du matériau BaZrO_3 .

I.3 Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

La flexibilité de la structure pérovskite se prête à une grande variété d'applications, selon le choix des atomes sur les sites A et B. Particulièrement la relation entre les longueurs dessous-réseaux A-O et B-O joue un rôle important dans la détermination des propriétés de ces matériaux. Cette relation est souvent caractérisée par le *facteur de tolérance* (t) de Goldschmidt [3].

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad \text{ou bien} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} d_{B-O}} \quad (1)$$

où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques respectifs des cations A et B et de l'ion oxygène.

Il est important de noter que cette relation cherche à définir l'existence et la stabilité de cette structure prototype pour une large gamme de rayons ioniques. La taille de l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les oxygènes et définir ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur important, puisque

les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure.

Ce facteur exprime un équilibre entre les longueurs des liaisons A–O et B–O. Il renseigne sur la distorsion que subit la structure telle que la déformation, la rotation, le basculement des octaèdres ou bien la déformation du polyèdre de coordination de A liés aux phénomènes de dilatation thermique et de compressibilité des liaisons. Dans le cas idéal où $t = 1$ ou très proche de 1 ($\Delta t < 0.01$) la structure est cubique relativement, stable. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur la maille subit les distorsions suivantes:

- $t > 1$: distorsion hexagonale (ex : BaMnO₃, NaNbO₃)
- $0.99 < t < 1.06$: structure cubique (ex : BaZrO₃, KTaO₃)
- $0.90 < t < 0.95$: distorsions rhomboédrique (ex: LiTaO₃)
- $0.95 < t < 0.99$: distorsion orthorhombique (ex : NaTaO₃, BiGaO₃, GdFeO₃, LaMnO₃)

Expérimentalement, la structure pérovskite est stable pour $0.88 < t < 1.10$ ce qui permet une grande variété de substitutions sur les sites A et B et par conséquent l'existence d'un grand nombre de composés de cette structure. Les distorsions de la phase pérovskite sont remarquables si le facteur de tolérance est situé entre les deux valeurs 0,75 et 1.

Le **tableau I.1** présente les rayons ioniques d'ions qui forment les pérovskites et leurs facteurs de tolérance pour les matériaux que nous voulons étudier dans ce travail.

Table I.1 : Les rayons ioniques et les facteurs de tolérance des pérovskites BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃.

Oxyde pérovskite ABO ₃	Rayon ionique (Å)			Facteur de Tolérance t	
	R _A	R _B	r _O	t	
BaZrO ₃	1.60 [4]	0.72 [4]	1.35	1.007	1 [6]
BaMnO ₃	1.60 [4]	0.52 [5]	1.35	1.1	1.097 [6]
KTaO ₃	1.64 [4]	0.64 [4]	1.35	1.062	1.054 [6]
NaTaO ₃	1.39	0.64 [4]	1.35	0.973	0.968 [6]

I.4 Le comportement des matériaux

I.4.1 Le paramagnétisme

Un matériau est composé d'atomes possédant des électrons porteurs d'un moment magnétique, le spin. Ces électrons se distribuent sur des orbitales atomiques pouvant avoir deux électrons de spins opposés (up/down). Sur la dernière couche électronique, si au moins une des orbitales ne possède qu'un seul spin alors le mouvement des électrons dans le nuage électronique est responsable de l'existence d'un magnétisme dit orbital, et leur rotation sur eux-mêmes est responsable du magnétisme de *spin* et dans ce cas, on dit que l'atome présente un moment magnétique [7].

Un matériau possédant des ions magnétiques présente généralement une aimantation nulle en absence de champ appliqué. À température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Par contre, l'application d'un champ magnétique externe tend à aligner les spins dans la direction du champ créant alors une aimantation macroscopique. On parle alors d'un matériau paramagnétique (**Fig I.3 (a et b)**).

I.4.2 Le ferromagnétiques

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange. En l'absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des domaines magnétiques (**Fig I.4**). Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système. Au sein d'un domaine, une multitude de moments sont alignés entre eux et la direction change rapidement dans les parois entre les domaines.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ (**Fig I.3 (c)**) [8].

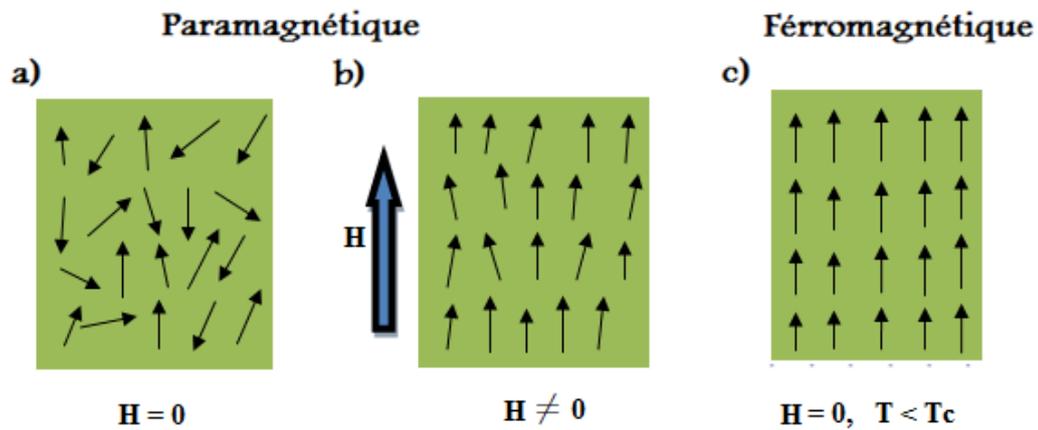


Figure I.3 : Différents ordres magnétiques présents dans un composé. **a).** Milieu paramagnétique en champ nul, orientation aléatoire des moments magnétiques. **b).** Lors de l'application d'un champ magnétique, les spins tendent à s'orienter dans la direction du champ induisant une aimantation du milieu. **c).** Milieu ferromagnétique, alignement des spins induisant une aimantation spontanée sans champ magnétique, cela en dessous de la température de transition.

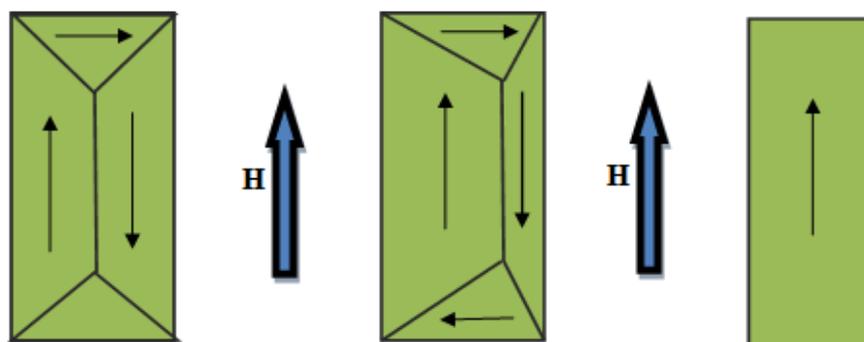


Figure I.4 : Schéma présente l'évolution des domaines sous un champ magnétique extérieur.

I.4.3 Courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis

L'évolution des domaines permet de comprendre le comportement d'un ferromagnétique sous l'action d'un champ : au départ, l'échantillon a une structure en domaines et une aimantation globale nulle (1). En partant d'un matériau désaimanté ($H = M =$

0) et avec l'augmentation de l'intensité du champ H , M suit la courbe dite première aimantation (2). L'application du champ magnétique externe H déplace les parois de certains domaines jusqu'à les supprimer pour atteindre la saturation M_s (3) (les moments magnétiques s'orientent dans la même direction que le champ).

Après avoir magnétisé l'échantillon jusqu'à la saturation, on fait décroître le champ d'excitation H , on constate que le chemin suivi au retour n'est pas le même. Ce phénomène suivant lequel la courbe ne repasse pas par son parcours initial porte le nom « d'hystérésis » (en grec : « qui traîne derrière »). Le « cycle d'hystérésis » est la courbe fermée, il montre que l'aimantation d'un matériau ferromagnétique dépend non seulement de l'intensité du champ appliqué, mais également de l'aimantation antérieure (les domaines peuvent se recréer, mais cela coûte une énergie que l'on appelle énergie de paroi). Les matériaux ferromagnétiques peuvent donc être doués de mémoire. L'aimantation M_r (4) qui subsiste quand on annule le champ d'excitation est l'aimantation rémanente. Si l'on souhaite annuler M , il faut inverser le champ d'excitation H jusqu'à une valeur H_c appelée « champ coercitif ».

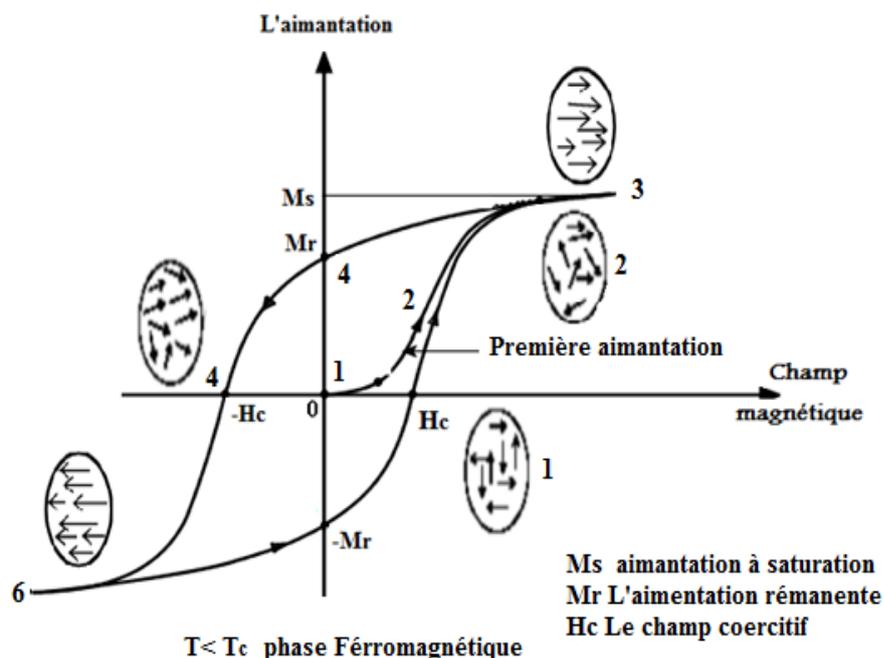


Figure I.5 : Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du Champ magnétique.

I.4.4 L'antiferromagnétiques

L'interaction d'échange s'exprime différemment suivant le réseau cristallin : il existe la situation inverse à celle du ferromagnétisme, où l'interaction d'échange est négative, ce qui favorise les moments antiparallèles : ce sont les matériaux antiferromagnétiques. Dans ces matériaux, en dessous d'une température appelée température Curie, et à l'intérieur de chaque domaine, la moitié des atomes ont un moment magnétique opposé à l'autre moitié, de sorte que l'aimantation résultante est nulle (dans un langage plus précis, on parle de deux sous-réseaux dont les aimantations sont égales et opposées).

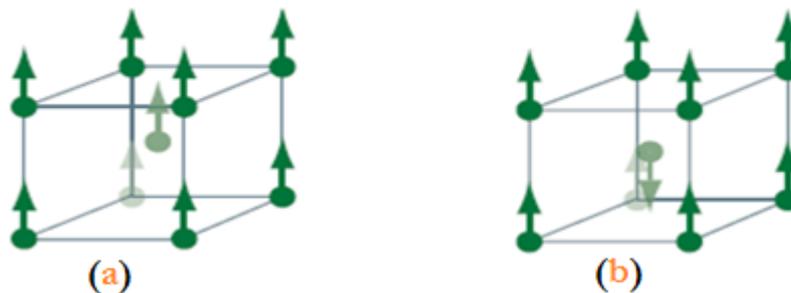


Figure I.6 : (a) Structure ferromagnétique et (b) antiferromagnétique.

I.4.5 Influence de la température sur la transition ferro-paramagnétique

La température influence fortement l'ordre magnétique établi. La température de Curie est la température critique au-delà de laquelle le matériau n'est plus ferromagnétique mais paramagnétique, dans ce cas l'aimantation spontanée devient nulle. Lorsque la température diminue, $T < T_c$, le matériau est ferromagnétique (voir Fig I.7).

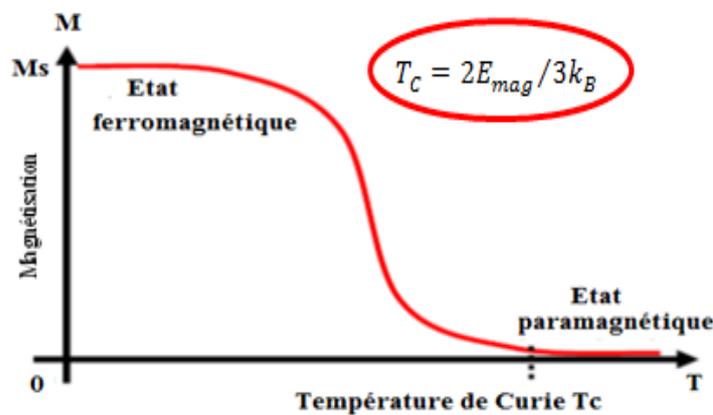


Figure I.7 : Illustration d'une transition Ferro-paramagnétique.

I.5 Présentations des matériaux ABO₃

Les oxydes de pérovskite comportent une large famille des matériaux technologiquement importants, qui montrent des propriétés fonctionnelles très large, telles que la ferroélectricité, le magnétisme, la piézoélectricité, la super-conductivité à hautes températures, la conductivité ionique-électronique mixtes et les effets électro-optiques [9–11].

I.5.1 BaZrO₃

Le zirconate de baryum appartient à la famille de pérovskite A²⁺B⁴⁺O₃, a une structure cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (N° 221) à la température ambiante [12] avec une constante de réseau égale à 0.4193 nm [13], il ne subit pas des transitions de phase dans la gamme de température entre 4 K et 1600 K [14], il est caractérisé par un point de fusion plus élevé environ 2600/2700°C [15, 16], un constant diélectrique élevé, un petit coefficient de dilatation thermique, une conductivité thermique faible et une excellente intégrité mécanique et structurale dans des conditions thermiques extrêmes [17], d'ailleurs, il a une stabilité très élevée sous le chauffage. Le BaZrO₃ est un matériau qui n'est pas ferroélectrique [18] et possède une phase paraélectrique à la plus basse température (0 K) [19]. Il a plusieurs applications particulièrement dans l'électro-optique, les cellules de mémoire d'ordinateur de capacité total et la fusion réfractaire [20, 21]. Cette pérovskite une fois dopé peut être considéré un matériel très prometteur de proton conductivité qui peut être appliqué dans une variété de dispositifs électrochimiques, incluant les piles à combustible, les sondes, les cellules électrolyse et les pompes d'hydrogène [21–23]

I.5.2 BaMnO₃

Le BaMnO₃ est un matériau céramique à structure pérovskite qui se stabilise dans la structure hexagonale de 2H à la température ambiante avec le groupe d'espace P6₃/cm [24]. Cette structure peut être vue comme une petite distorsion de la structure pérovskite cubique produite par l'inclinaison de l'octaèdre d'oxygène [25]. La structure adoptée par BaMnO₃ peut être expliquée sur la base du facteur de tolérance de Goldschmidt (t) qui est 1,097 pour ce matériau.

Avec l'augmentation de la pression, le comportement hexagonal diminue est conduit à une structure de 4H. La structure 4H est un intermédiaire entre 2H et la structure de pérovskite cubique [26]. L'attribution de la phase 2H-BaMnO₃ à la température ambiante est

effectuée par Hardy et appartient au groupe d'espace polaire $P6_3cm$ [27]. Cependant, Christensen et Ollivier ont indiqué que 2H-BaMnO₃ appartiennent au groupe d'espace P63/mmc [28]. J. Varignon et P. Ghosez ont signalé la ferroélectricité et le multiferroïsme inappropriés dans 2H-BaMnO₃ [26], ils ont également constaté que la préparation de BaMnO₃ en dessous de 1150°C conduit à une structure à deux couches, qui est antiferromagnétique. L'AFM à longue portée se situe en dessous de la température de Curie [29]. Le matériau 2H-BaMnO₃ a été choisi comme représentant des matériaux multiferroïque (des matériaux magnétoélectriques : ME) dans la même phase, cette classe des matériaux est caractérisée par un couplage entre la ferroélectricité et la magnétisation (aimantation contrôlé via un champ électrique) [30–32]. Cette caractéristique rend les matériaux ME intéressants pour l'utilisation dans les applications spintroniques [33]. Dans ce matériau, l'arrangement colinéaire ferromagnétique des spins dans le plan (0001) est assumé, pour cela, il est considéré comme une bonne approximation de la structure de spin expérimentale [32, 34], le moment magnétique calculé sur les atomes de Mn est de 2.43 μB . L'état fondamental ferroélectrique de 2H-BaMnO₃ est également correctement reproduit, avec une polarisation macroscopique de 0.267 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et 19.037 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour les cas relâchés et tendus au graphène, respectivement [35].

1.5.3 KTaO₃ et NaTaO₃

Les tantalates alcalins NaTaO₃ et KTaO₃ ont attiré beaucoup l'attention en raison de la supraconductivité particulière, de l'activité photocatalytique pour la décomposition de l'eau en combustible hydrogène [36–48], de la réduction électrochimique et des caractéristiques électromagnétiques.

Le tantalate alcalin de différentes tailles, morphologies et compositions appartient à la famille de pérovskite $A^{1+}B^{5+}O_3$ et peut être préparé selon la méthode traditionnelle à l'état solide, la méthode solvothermale, la méthode sol-gel, le sel fondu et d'autres méthodes. Fondamentalement, la méthode traditionnelle à l'état solide est assez souvent utilisée pour préparer des tantalates alcalins, ce qui inclut le traitement à haute température de la combinaison de sels alcalins et de pentoxyde de tantale. Kudo et ses collègues ont préparé avec succès les matériaux ATaO₃ (A = Li, Na et K) avec une cristallinité élevée via une méthode à l'état solide. Ils ont constaté que tous les tantalates alcalins présentaient une activité photocatalytique supérieure vis-à-vis du fractionnement stoechiométrique de l'eau dans des conditions ultraviolettes [49]. L'activité photocatalytique élevée dépend principalement du

niveau élevé de CB constitué d'orbitales Ta 5d [50]. Parmi eux, KTaO_3 est le plus photocatalytique actif, ce qui peut être attribué au fait que KTaO_3 peut absorber plus de photons et possède la structure de pérovskite la moins déformée.

Le tantalate de potassium présente des propriétés physiques intéressantes [51–54], c'est une pérovskite semi-conducteur avec un large intervalle de bande et peut efficacement absorber la lumière UV, mais absorbe la lumière visible de manière relativement inefficace, en raison de sa haute permittivité et de sa faible perte diélectrique, il constitue un candidat prometteur pour les applications dans les dispositifs à micro-ondes [51]. Il possède une structure cristalline cubique et présente le comportement paraélectrique à la plus basse température (0 K) [55–57].

Malgré le point de fusion élevé de 1810 °C, NaTaO_3 présente une énergie de réseau de -940 kJ/mol [58, 59], mais pas aussi basse que Ta_2O_5 (-1493 kJ / mol). Il peut être produit à des températures relativement basses à partir de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et de Ta_2O_5 [60] et réagit avec Si_3N_4 [58]. NaTaO_3 forme un alliage céramique eutectique avec CaCO_3 , ce qui abaisse le point de fusion à 813 K [61]. Ta dans NaTaO_3 peut être échangé de manière isomorphe par Nb, se rapportant à des propriétés similaires à NaNbO_3 [62, 63]. Des études détaillées ont montré que NaTaO_3 ne possède la structure pérovskite ($Pm\bar{3}m$) qu'au-dessus (893 K) avant de diminuer sa symétrie en devenant tétragonal ($P4/mbm$) et orthorhombique ($Cmcm$, $Pnma$) en dessous de 843 K et 773 K, respectivement [64]. Le NaTaO_3 a été suggéré comme matériau thermoélectrique [65–67], car il présente un coefficient de Seebeck élevé.

Table I.2 : Transitions de phase structurales des quatre pérovskites $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Mn})\text{O}_3$ et $(\text{K}, \text{Na})\text{TaO}_3$. [68]

Composé	Transitions de phase structurales et l'énergie de Formation de chaque composé
BaZrO_3	$Pm\bar{3}m$ (-3.655 eV) \longrightarrow $I4/mcm$ (-3.654 eV)
BaMnO_3	$P6_3cm$ \longrightarrow $P6_3mmc$ \longrightarrow $R\bar{3}m$ \longrightarrow $P6_3mc$ \longrightarrow $P\bar{6}m2$ \longrightarrow $Pm\bar{3}m$ (-2.481 eV) (-2.474 eV) (-2.474 eV) (-2.473eV) (-2.47 eV) (-2.371 eV)
KTaO_3	$Pm\bar{3}m$ (-3.095 eV)
NaTaO_3	$Pnma$ \longrightarrow $Cmcm$ \longrightarrow $P4/mbm$ \longrightarrow $Pm\bar{3}m$ \longrightarrow $Fd\bar{3}m$ \longrightarrow $P1$ (-3.088 eV) (-3.086 eV) (-3.083eV) (-3.073eV) (-3.001eV) (-2.992 eV)

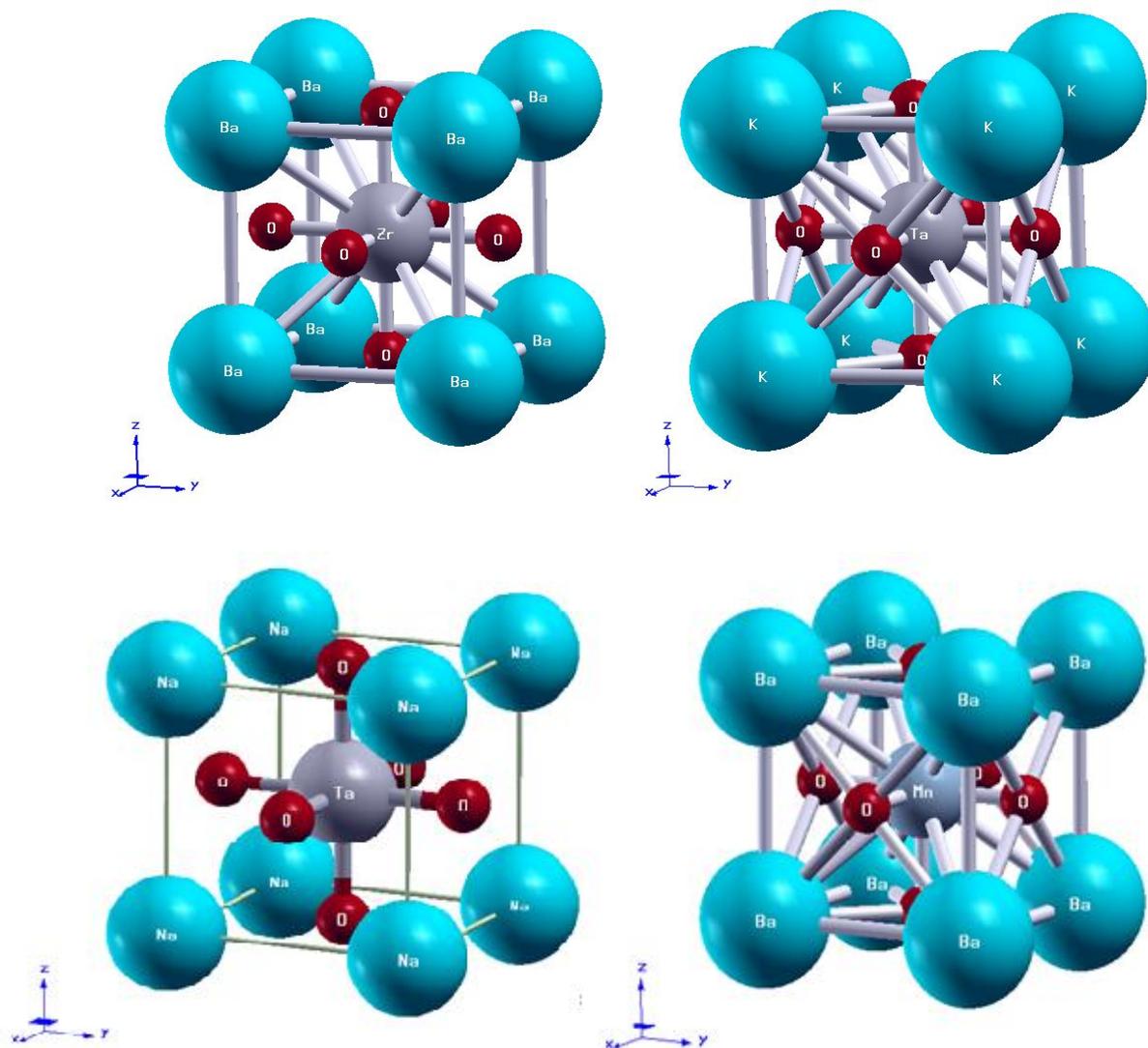


Figure I.8 : La structure cristalline des pérovskites cubique de BaZrO₃, KTaO₃, BaMnO₃ et NaTaO₃ obtenu par XCrystDen.

I.6 Référence

- [1] Rose, *Ann. Phys* 48, 558 (1839).
- [2] Roger H. Mitchell, *Pérovskites - Modern and ancient*, Almaz Press, (ISBN 0-9689411-0-9) (2002).
- [3] V. M. Goldschmidt, *Geochemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford (1958).
- [4] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst. B* 25, 925, (1969).
- [5] Abdul Majid, Asifullah Khan, Gibran Javed, Anwar M. Mirz. *Computational Materials Science* 50, 363–372 (2010)
- [6] <https://www.me.utexas.edu/benedekgroup/Tolerance Factor Calculator/#work>
- [7] M. B. Cabrera. La théorie du paramagnétisme. Le journal de physique et, le radium.
- [8] Ashcroft Neil W, David N. Mermin. *Solid State Physics*. Holt, New York (1976).
N. W. Ashcroft et N. D Mermin, *Physique des solides*, EDP sciences, Les Ulis, (2002).
- [9] Walsch, Sokol, A, Catlow, C.R.A.: Energy storage: rechargeable lithium batteries. In: *Computational Approaches to Energy Materials*. Wiley, New York (2013).
- [10] M. M Kuklja, E.A Kotomin, R Merkle, Yu.A Mastrikov, J Maier. *Phys. Chem.* 15, 5443–5471 (2013).
- [11] H. J Donnerberg: *Atomic Simulations of Electro-Optical and Magneto-Optical Materials*. Springer Tracts in Modern Physics. Springer, Berlin (1999).
- [12] P.E. Petit, F. Guyot and F. Farges. *J PWS IV FRANCE* 7 (1997).
- [13] A.S. Verma, V.K. Jindal, *J. Alloys Compd.* 485–514 (2009).
- [14] Per G. Sundell, Mrten E. Bjorketun, and Goran Wahnstrom, *Physical Review B* 73, 104112 (2006).
- [15] A Erb, E Walker, and R Flükiger. *Physica C*, 245, 245–251 (1995).
- [16] S Yamanaka, T Hamaguchi, T Oyama, T Matsuda, S-i Kobayashi and K Ken Kurosaki, *J. Alloys Compd*, 359, 1–4 (2003).
- [17] A. M Azad, S Subramaniam and T. W Teng Wan Dung, *J. Alloys Compd*, 334, 118–130 (2002).
- [18] I. S. Golovina, S. P. Kolesnik, I.N. Geifman, and A. A. Andriiko, *Ferroelectrics. J Appl. Phys* 113, 144103 (2013).
- [19] H.M Christen, E.D Specht, S.S Silliman, K.S Harshavardhan. *Phys. Rev. B rapid communication* (2003).
- [20] R. C. Buchanan, "Ceramic material for Electronics", Marcel Dekker (1986).
- [21] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, A.H. Rashek, N. Illes, B. Bouhaf. *Solid State Communications* 136, 120–125 (2005).
- [22] M. Haile, G. Staneff, and K. H. Ryu, *J. Mater. Sci.* 36, 1149 (2001).
- [23] Eugene Heifets, Justin Ho, and Boris Merinov. *Physical Reviews B* 75, 155431 (2007).
- [24] S. Satapathy, M.K. Singh, P. Pandit, P.K. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* 100, 042904 (2012).

-
- [25] Q.L. Fang, J.M. Zhang, K.W. Xu, First-principles investigations of electronic structure and magnetic properties of superlattice between BaMnO₃ and cubic perovskite compound, *Superlattice Microstruct* 61, 42–49 (2013).
- [26] Julien Varignon and Philippe Ghosez. *Physical review B, Condensed matter* 87, 14(2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.140403 · Source: arXiv
- [27] A. Hardy, *Acta Cryst* 15, 179 (1962).
- [28] A. N. Chrisensen and G. Ollivier, *J. solid state chem.* 4,131 (1972).
- [29] O. B. Korneta, T.F. Qi, M. Ge, S. Parkin, L.E. DeLong, P. Schlottmann, G. Cao [cond-mat.str-el] “Giant Magnetoelectric effect in Antiferromagnetic BaMnO_{3-δ} and its derivatives” ArXiv:1011.2379v1. <https://www.researchgate.net/publication/47733420>
- [30] E. J. Cussen and P. D. Battle, *Chemistry of Materials* 12, 831–838 (2000).
- [31] J. Varignon and P. Ghosez, *Phys. Rev. B* 87 (2013).
- [32] Z. Zanolli, J. C Wojdeł, J. Íñiguez and P. Ghosez, *Phys. Rev. B* 88, 060102 (2013).
- [33] S. Fusil, V. Garcia, A. Barthélémy and M. Bibes, Magnetoelectric devices for spintronics. *Annual Review of Materials Research* 44, 91–116 (2014).
- [34] R Sondena, S Stolen, P Ravindran, T Grande and N. L Allan. *Phys. Rev. B* 75, 184105 (2007).
- [35] Zanolli Zeila. Graphene-multiferroic interfaces for spintronics applications : *Scientific Reports*. 6, 31346 (2016). DOI: 10.1038/srep31346.
- [36] H Kato, A Kudo. *Catal. Lett*, 58, 153 (1999).
- [37] H Kato, A Kudo. *J. Phys. Chem. B*, 105, 4285 (2001).
- [38] H Kato, K Asakura, A Kudo. *J. Am. Chem. Soc*, 125, 3082 (2003).
- [39] W. H Lin, C Cheng, C. C Hu, H Teng. *Appl. Phys. Lett*, 89, 211904 (2006).
- [40] D. G Porob, P. A Maggard. *J. Solid State Chem*, 179, 1727 (2006).
- [41] J. W Liu, G Chen, Z. H Li, Z. G Zhang. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 2269 (2007).
- [42] C. C Hu, H Teng. *Appl. Catal. A: Gen*, 331, 44 (2007).
- [43] H Fu, S Zhang, L Zhang, Y Zhu. *Mater. Res. Bull*, 43, 864 (2008).
- [44] X Li, J Zang, *J. Phys. Chem. C*, 113, 19411 (2009).
- [45] Z. G Yi, J. H Ye, *J. Appl. Phys*, 106, 074910 (2009).
- [46] S Teramura, K Okuoka, H Tsuneoka, T Shishido, T Tanaka. *Appl. Catal. B*, 96, 565 *Environ* (2010).
- [47] C. C Hu, Y. L Lee, H Teng. *J. Mater. Chem*, 21, 3824 (2011).
- [48] T Yokoi, J Sakuma, K Maeda, K Domen, T Tatsumi, J Kondo. *N. Phys. Chem. Chem. Phys*, 13, 2563–2570 (2011).
- [49] H Kato, A Kudo. New tantalate photocatalysts for water decomposition into H₂ and O₂. *Chem Phys Lett*; 295:487–92 (1998). DOI: 10.1016/S0009-2614(98)01001-X
- [50] H Kato, A Kudo. Photocatalytic water splitting into H₂ and O₂ over various tantalate photocatalysts. *Catal Today*, 78:561–9 (2003). DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00355-3

-
- [51] K. Rabe, C. H. Ahn and J. M. Triscone. Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective, *Topics in Applied Physics, Springer, Berlin, vol. 105* (2007).
- [52] K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, H. T. Yuan, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa and M. Kawasaki, *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 408 (2011).
- [53] P. D. C. King, R. H. He, T. Eknapakul, P. Buaphet, S. K. Mo, Y. Kaneko, S. Harashima, Y. Hikita, M. S. Bahramy, C. Bell, Z. Hussain, Y. Tokura, Z.-X. Shen, H. Y. Hwang, F. Baumberger, and W. Meevasana. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 117602 (2012).
- [54] C. Bareille, F. Fortuna, T. C. Rödel, F. Bertran, M. Gabay, O. Hijano Cubelos, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, M. Bibes, A. Barthélémy, T. Maroutian, P. Lecoeur, M. J. Rozenberg, and A. F. Santander-Syro. *Sci. Rep.* **4**, 3586 (2014).
- [55] K. A. Muller and H. Burkard, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **19**, 3593 (1979).
- [56] V. Skoromets, S. Glinsek, V. Bovtun, M. Kempa, J. Petzelt, S. Kamba, B. Malic, M. Kosec and P. Kuzel, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 052908 (2011).
- [57] Y. Ichikawa, M. Nagai and K. Tanaka, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **71**, 092106 (2005).
- [58] Lee W.Y, Bae Y.W, Stinton D. P, *J. Am. Cer. Soc.* **78** [7] 1927-30 (1995).
- [59] A. Suzuki, F. Wu, H. Murakami, H. Imai, High temperature characteristics of Ir-Ta coated superalloys, *Science and Technology of Advanced Materials* **5** (2004) 555–564, doi:10.1016/j.stam.2004.03.004
- [60] J. Xu, D. Xue, S. Yan, Chemical synthesis of NaTaO₃ powder at low temperature, *Materials Letters* **59**, 2920 – 2922 (2005).
- [61] B.A Kjarsgaard, R.H Mtchell, *The Canadian Mineralogist* **46**, 981-990 (2008).
- [62] G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinski, *Phys. Rev.* **96** [1] 581- 588 (1954).
- [63] V Shanker, S.L Samal, G.K Pradhan, C Narayana, A.K Ganguli, *Solid State Sciences* **11**, 562–569 (2009).
- [64] J Brendan, B. J Kennedy, A K Prodjosantoso and C. J Howard, *J. Phys Condens. Matter* **11**, 6319–6327 (1999).
- [65] W Wunderlich, K Koumoto, *International Journal of Materials Research* **97** [5], 657-662(2006).
- [66] W Wunderlich, H Ohta, K Koumoto, *Physica B* **404**, 2202-2212 (2009).
- [67] W Wunderlich, S Soga, *Journal of Ceramic Processing Research* **11** [2] 233–236 (2010).
- [68] <http://www.materialsproject.org/rest/v2/materials/>.

Chapitre 11

Théorie de la fonctionnelle de la densité

II. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (pour *Density Functional Theory*) forme aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) autant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [1] et Enrico Fermi [2] à la fin des années 1920. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de *Pierre Hohenberg*, *Walter Kohn* et *Lu Sham* pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

La théorie DFT a été à l'origine essentiellement développée 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 ensuite 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 aussi 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 » [3].

II.1 Équation de Schrödinger

Pour d'écrire les propriétés électroniques des solides, il faut passer par le traitement d'un problème à N-corps. En effet, un solide est composé de N_n noyaux autour desquels gravitent N_e électrons. Toutes ces particules interagissent entre elles, forment des liaisons, participent à des réactions chimiques. Tout ceci à une échelle de l'ordre de l'angström. Un solide est donc un système quantique comportant N ($=N_n+N_e$ ($\sim 10^{23}$)) particules en interactions. Ces particules vérifient l'équation de Schrödinger indépendante du temps établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 [4] :

$$H\Psi(\{R\}, \{r\}) = E\Psi(\{R\}, \{r\}) \quad (1)$$

avec $\{\mathbf{R}\}$ l'ensemble des vecteurs positions des N_n noyaux, $\{\mathbf{r}\}$ l'ensemble des vecteurs positions des N_e électrons, E l'énergie du système, Ψ la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger qui peut être écrite après séparation des fonctions d'ondes des électrons Ψ_e et des noyaux Ψ_n , comme :

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \Psi_e(r_1, \dots, r_{N_e}) \Psi_n(R_1, \dots, R_{N_n}) \quad (2)$$

L'hamiltonien à N-corps est développé ci-dessous :

$$H = \left[- \sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{l,j,l \neq j} \frac{Z_l Z_j e^2}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|} \right] \quad (3)$$

Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement l'énergie cinétique des électrons (T_e) et l'énergie cinétique des noyaux (T_n). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau (V_{en}), électron-électron (V_{ee}) et noyau-noyau (V_{nn}).

Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. On peut simplifier grandement ce hamiltonien en se plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer proposé par *Max Born* (1882-1970) et *Robert Oppenheimer* (1904-1967) qui simplifie l'équation de Schrödinger [5].

II.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'hamiltonien total est scindé en un hamiltonien nucléaire et un hamiltonien électronique. Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées : les noyaux sont « privés de leur statut dynamique » et sont réduits à une charge positive qui est devenue « externe » au nuage électronique. En effet, un noyau étant à peu près mille fois plus lourd qu'un électron (La masse d'un nucléon est à peu près 1837 fois plus grande que la masse d'un électron), sur l'échelle de temps des électrons, on peut facilement imaginer que les noyaux sont fixes. Dans ce cas, le problème à $(N_e + N_n)$ corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les N_e électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux.

Ceci a de nombreuses conséquences sur l'équation (3), le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, T_n devient nul et la corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée V_{e-n} tandis que le terme d'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau devient V_{n-n} devient constant que l'on notera (E_{II}) évaluée simplement pour une géométrie déterminée. Les parties non constantes de l'hamiltonien sont ainsi l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux.

$$H = T_e(r) + V_{e-n}(r) + V_{e-e}(r) \quad (4)$$

De manière à alléger les notations, on représentera, par convention, l'énergie cinétique du gaz d'électrons par T , le potentiel des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux par V_{ext} et le potentiel d'interaction électron-électron par V . L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée comme :

$$H = T + V_{ext} + V \quad (5)$$

Il nous faut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger pour ($H_{\text{éle}}$) de sorte à déterminer l'énergie ($E_{\text{éle}}$) et la fonction d'onde ($\psi_{\text{éle}}$) propres au système. Or, en pratique, il n'est pas possible d'accéder de manière exacte à ces quantités. Au contraire, la fonction d'onde du système à l'état fondamental (ψ_{fond}) peut être obtenue en recherchant l'énergie correspondante (E_{fond}) qui obéit à un principe variationnel. Autrement dit, dans le cas où la fonction d'onde (ψ_{fond}) n'est pas celle de l'état fondamental, il lui correspondra à l'énergie (E_{test}) supérieur à celle de l'état fondamental (E_{fond}). La stratégie pour accéder à l'énergie de l'état fondamental et à sa fonction d'onde se résume donc à minimiser la fonctionnelle $E[\psi]$ pour des fonctions d'onde à N électrons [6].

II.1.2 Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer a traité la partie électronique seulement, le problème à N corps persiste toujours à cause du terme d'interaction électron-électron et la résolution de l'équation ne peut être exacte pour un seul électron. Douglas Hartree (1927) [7] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree (Hartree Product (HP))

$$\Psi_e(r_1, \dots, r_{N_e}) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_N(r_N) \quad (6)$$

Alors que la méthode de Hartree-Fock conduit à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (ψ). Le principe de la DFT est de décrire la matière dans son état fondamentale en considérant la densité de charge électronique $\rho(r)$ comme variable de base au lieu de la fonction d'onde à N corps $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, cela permet d'étudier un système à N électrons dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 ou à la limite de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques au lieu de l'espace de dimension $3N$ de la fonction d'onde $|\Psi\rangle$.

Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

La densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume correspond à la densité électronique (ρ).

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace :

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (7)$$

$$\int \rho(r) = N \quad (8)$$

Plusieurs tentatives d'élaboration d'un formalisme quantique basé sur la densité électronique 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 théorèmes.

II.1.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont proposé une formulation qui est applicable pour tout dispositif de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article (1964) [8].

Les deux théorèmes dit que le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est seulement déterminé par la densité $\rho_0(r)$ de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction, et l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité $E[\rho(r)]$, et que pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$, la densité qui minimise ce fonctionnel est la densité exacte de l'état fondamental.

L'Hamiltonien peut par conséquent s'écrire :

$$E[\rho_0] = T[\rho] + V[\rho] + V_{ext} \quad (9)$$

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(r) V_{ext}(r) dr \quad (10)$$

Où F_{HK} est une fonctionnelle universelle de la densité d'état fondamental $\rho_0(r)$, inclut l'opérateur de l'énergie cinétique T et d'interaction coulombienne V des électrons.

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (11)$$

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental pour une symétrie donnée.

II.1.4 Théorème de Kohn et Sham

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham ont proposé une solution qui consiste à remplacer le dispositif d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe [9]. Ils ont alors introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(r)$ que le système

d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons, non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$.

Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de Hohenberg et Kohn décrite auparavant dans l'équation (10) par l'expression suivante :

$$E_{KS} = T_0(\rho) + V_{KS} \quad (12)$$

où $T_0(\rho)$ est l'énergie cinétique des électrons non-interactifs et $V_{KS}(\rho)$ le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est strictement identique à la densité apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Khon.

Kohn et Sham ont récrit le fonctionnel de Hohenberg-Kohn de la façon suivante [10, 11]:

$$V_{KS} = (T - T_0) + (V - V_H) + V_H + V_{ext} \quad (13)$$

La différence entre l'énergie cinétique réelle (T) et l'énergie des électrons non-interactifs de Kohn-Sham, (T_0) décrit le potentiel de corrélation V_c et la différence entre le potentiel coulombienne du système réel (V) et le potentiel coulombienne des électrons non interactifs de Hartree (V_H) décrit le potentiel d'échange V_x .

$$V_{KS}(\rho) = (V_c + V_x) + V_H + V_{ext} = V_{xc}(\rho) + V_H(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (14)$$

Le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\rho)$ comprend la déviation de l'énergie cinétique et les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues aux corrélations entre électrons, donnée par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\rho) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (15)$$

$V_H(\rho)$ exprime l'interaction coulombienne classique entre paires d'électrons (et est aussi nommé potentiel Hartree), $V_{ext}(\rho)$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le potentiel de Khon et Sham inclut la correction à l'énergie cinétique et au terme de Hartree est appelé le potentiel effectif monoélectronique ($V_{KS} = V_{eff}$).

II.1.5 Résolution numérique des équations de K-S

L'intérêt de la reformulation introduite par Khon et Sham est qu'on peut désormais définir un Hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Khon-Sham monoélectroniques qui, au contraire de l'équation de Schrödinger définie plus haut, peuvent être résolues numériquement selon un processus itératif (Figure II.1).

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\rho) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (16)$$

La résolution des équations de Khon-Sham va permettre de déterminer les orbitales $\varphi_i(\vec{r})$ qui vont reproduire la densité électronique du dispositif multiélectronique d'origine.

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{KS}(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (17)$$

Comme on peut l'observer dans l'équation, ce potentiel dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'onde des électrons indépendants, qui elle-même dépend du potentiel calculé à partir de la densité, etc. Cette approche conduit par conséquent à un traitement dit *self-consistent field* (ou méthode du champ auto-cohérent): en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule *en boucle* les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

De façon à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre d'approximations peuvent ou doivent être envisagées. On peut les regrouper essentiellement en trois générations.

II.1.6 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'équation de Kohn et Sham n'a pas changé la théorie de la fonctionnelle de la densité dans son formalisme principal, mais l'apparition de nouveaux termes inconnus dans la fonctionnelle $E(\rho)$, tel que la fonctionnelle universelle $F_{HK}(\rho)$, ainsi que l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho)$, a nécessité d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

II.1.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*) traite un système non-homogène comme étant localement homogène c'est-à-dire les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$ du gaz d'électrons, si bien que E_{xc} s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (18)$$

où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ désigne l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

La fonction $\varepsilon_{xc}(\rho)$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ et de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (19)$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$ a été calculée par Ceperly et Alder [12] à l'aide de calculs quantique de Monte-Carlo variationnel (VQMC) et paramétrisée par Wingrger [13] Volko-Wilkes-Nusair [14] Perdew-Zunger [15].

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (*LSDA : Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas [16, 17] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})[\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}]dr \quad (20)$$

II.1.6.2 Approximation de gradient généralisé (GGA)

Dans cette approximation, appelée du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation GGA*) un gradient de la densité électronique est introduit afin de perfectionner les résultats de la LDA qui étaient moins fiables pour certains systèmes. L'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient :

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

$\varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r))$ Étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

La partie d'échange qui représente la plus grande partie de l'énergie d'échange et de corrélation des fonctionnelles de la GGA s'écrit sous la forme suivante :

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_x^{unif}[\rho(r)] F_x(s(r)) d^3r \quad (22)$$

où $F_x(s)$ est le facteur de perfectionnement avec s et s est le gradient de densité réduit de l'échange qui mesure la variation de la densité d'électron au-dessus de la longueur d'onde de Fermi λ_F .

Dans le cas de la LDA, le facteur $F_x(s) = 1$, qui est la fonctionnelle exacte pour le gaz homogène d'électrons. Le développement de la GGA a fait introduire le terme du facteur de perfectionnement qui est différent de 1, exprimé analytiquement par la relation :

$$F_x(s(r)) = 1 + \mu_x s^2(r) + \dots (s \rightarrow 0) \quad \text{et} \quad s = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}} \quad (23)$$

Le terme de corrélation est donné par la relation :

$$E_c^{GGA}[\rho] = \int [\varepsilon_c^{unif}[\rho(r)] + \mu_c t^2(r) + \dots] d^3r \quad \text{et} \quad t = \frac{|\nabla\rho|}{\frac{8}{\pi}(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}} \quad (24)$$

Dans GGA-PBE, le coefficient d'échange $\mu_x = 0.2195$ et le coefficient de corrélation $\mu_c = 0.0667$.

Les fonctionnelles GGA sont construites selon une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange noté B (Becke88) [18], PW (Perdew-Wang) [19] ou bien encore mPW (*modified* Perdew-Wang) [20]. Il faut citer une deuxième procédure qui consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique. Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [21], P (Perdew86) [22] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [23] sont construites de cette manière.

II.1.6.3 Approximation de gradient généralisé du solide (GGA-PBEsol)

L'approximation de gradient généralisé du solide est une formulation simple d'une approximation de gradient généralisée pour l'énergie d'échange et de corrélation des électrons a été proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [24].

Le PBEsol est un GGA qui a les mêmes formes PBE, mais avec des restaurations de l'expansion de gradient de densité pour l'échange et corrélation en remplaçant μ_x par 0.1234 et μ_c par 0.046. Ainsi, GGA-PBEsol peut facilement être appliqué dans des calculs en changeant facilement les coefficients dans le code de GGA-PBE. Cette GGA-PBEsol rapporte de bonnes constantes de réseau d'équilibre.

II.2 Le code wien2k

Le code WIEN est un programme informatique écrit en Fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques, ce code utilise la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [FP-LAPW+lo], que nous allons la décrire dans le chapitre III, pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

À l'origine, WIEN a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche) [25]. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes : l'initialisation, Calcul auto-cohérent (self-consistant), et la détermination des propriétés (Densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.). Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [26], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [27].

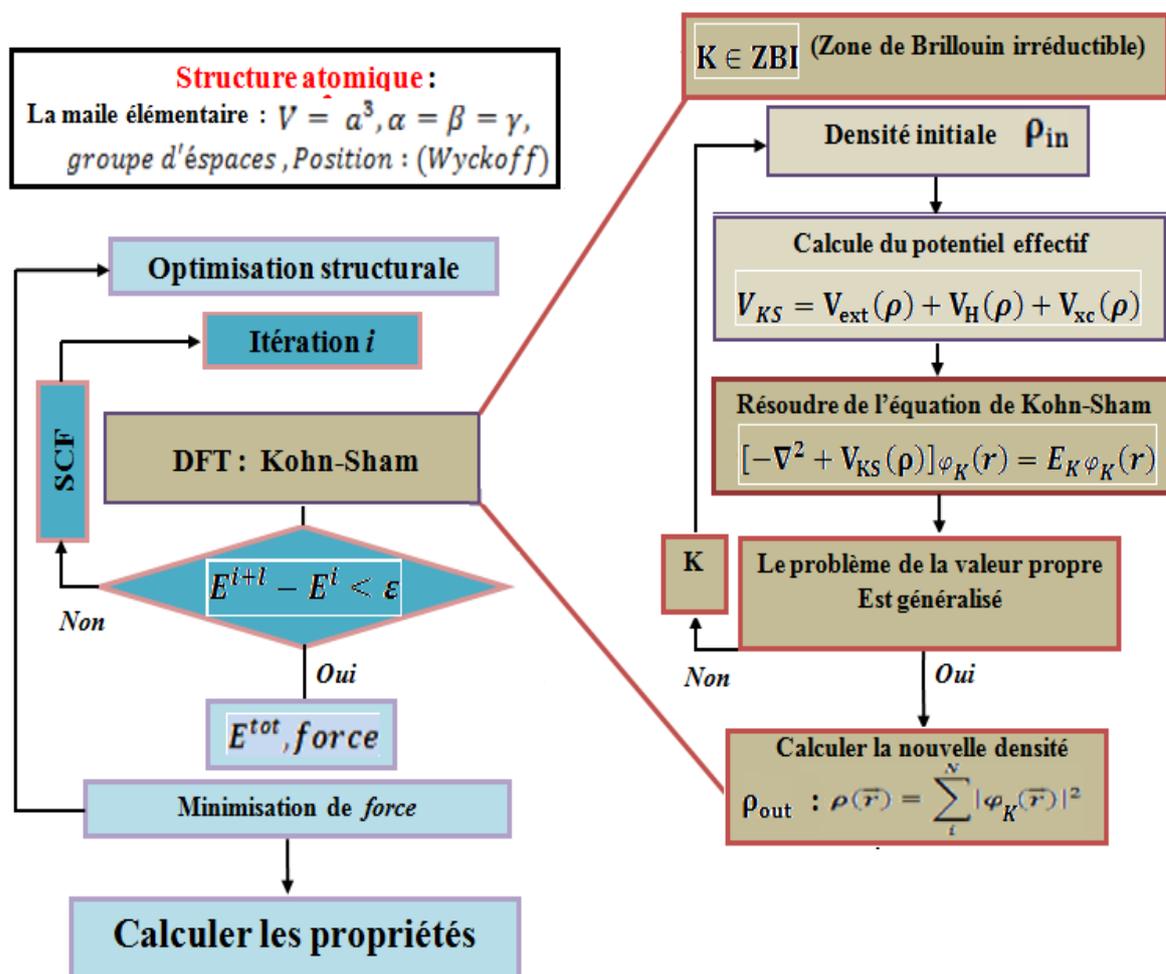


Figure II.1 : Le schéma des calculs self-consistants de la fonctionnelle de la densité.

II.3 Référence

- [1] L. H. Thomas, «The calculation of atomic field», *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* vol 23, 542-548 (1927).
- [2] E. fermi, «Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta del l'atome», *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol 6, 602-607 (1927).
- [3] The Nobel Foundation, «*The Nobel Prize of Chemistry 1998*», 1998. le 24 février 2008.
- [4] E. Schrödinger, «An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules», *Phys. Rev.* vol 28, 1049-1070 (1926).
- [5] M. Born et R. Oppenheimer, «Zur Quantentheorie der Molekeln», *dans Annalen der Physik*, vol. 389, p. 457-484, 1927
- [6] W. koch, M. C. Holthausen, « A chemist's guide to density functional theory», wiley vch, weinheim, ISBN 3-527-29918-1 (2000).
- [7] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24: 89 (1928).
- [8] P. Hohenberg et W. Kohn, «Inhomogenous Electron Gas», *Phys. Rev.* vol 136, B864-B871 (1964).
- [9] W. Khon, et L. J. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects», *Phys. Rev.* vol 140, A1133-A1138 (1965).
- [10] L.J. Sham et W. Kohn, « One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas », *Phys. Rev.* 145, 561–567 (1966).
- [11][12] W. Kohn et L.J. Sham. « Self-Consistent Equation including exchange and correlation effects », *Phys. Rev.* 140, (1965) 1133–1140.
- [12] D. M. Ceperely, B .J .Alder, *Phys.Rev. Lett* 45.566 (1980)
- [13] E. P. Winger, *Trans, Faraday, Soc*, 34,678 (1938)
- [14] S. H. Vocko, L .Wilk, M Nussair, *Can. J. Phys* 58.1200 (1980)
- [15] J. P . Perdew. A. Zunger. *Phy, Rev, Rev*, B23.5048 (1981)
- [16] W. Kohn, L. Hedin, *J. Phy. C5*, 1629 (1972)
- [17] O.G. Unnaisson, B, I, Lundqvist. *Phys. Rev.*B13.5048 (1981)
- [18] A. D. Becke, « *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior* », *Phys. Rev. A*, vol. 38, n° 6, p. 3098 (1988)
- [19] J. P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 23, p. 16533-16539 (1996)
- [20] C. Adamo et V. Barone, *J. Chem. Phys.*, vol. 108, p. 664 (1998)
- [21] A. D. Becke, «Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior», *Phys. Rev. A*, vol 38, 3098-3100 (1988).
- [22] J. P. Perdew et Y. Wang, «Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation», *Phys. Rev. B*, vol 33, n° 12 8800-8802 (1986).
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple», *Phys. Rev. Lett*, vol 77, 18 , p. 3865-3868 (1996).
- [24] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 (2008).
- [25] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University, Vienna, (1993).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, *WIEN97*, Technical University, Vienna, (1997).
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k*, K. Schwarz, Techn.University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

Chapitre III

*La méthode des ondes planes augmentées linéarisées de
potentiel total (FP-LAPW)*

III. La méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel-Plein (FP-LAPW)

III.1 Les ondes planes (PW)

L'invariance des propriétés du cristal dans l'espace direct pour toute translation du réseau direct entraîne l'invariance des propriétés du cristal dans l'espace réciproque. Ainsi, pour toute translation \vec{G} de l'espace réciproque, les états d'énergie mono-électronique $E_n(\vec{k})$, fonctions des vecteurs de l'espace réciproque, peuvent s'écrire :

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G}) \quad (1)$$

où « n » est l'indice de la bande et \vec{k} vecteur d'onde appartient à la première zone de Brillouin définie comme la plus petite portion de l'espace réciproque

La fonction d'onde à base d'ondes planes (PW) solution de l'équation de Schrödinger est représentée sous forme des fonctions périodique qui peut être décomposé en une base complète de coefficients de Fourier C_n , ces fonctions écrit sous la forme :

$$\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n, \vec{G} + \vec{k}} e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (2)$$

où $U_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ est une fonction périodique possédant la périodicité du réseau et \vec{G} le vecteur de l'espace réciproque,

La densité électronique s'écrit comme une double sommation sur tous les états (n, \vec{k}) occupés développés sur la base d'ondes planes \vec{G} .

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n, \vec{G}} \sum_{n, \vec{k}} C_{n, \vec{k} + \vec{G}} C_{n, \vec{k} + \vec{G}}^* e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{r}} \quad (3)$$

L'énergie de coupure E_{cut} est donnée en fonction du rayon de la sphère dans l'espace réciproque G_{max} par la relation suivante :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 |G_{max} + K|^2}{2m_e} \quad (4)$$

La précision du calcul dépend de la valeur de cette énergie. Une base décomposée sur un très grand nombre de vecteurs d'ondes de grandes E_{cut} fournit de meilleurs résultats, mais le calcul devient plus coûteux en temps et en capacité, ce qui revient à dire que ces ondes malgré

leur simplicité, ne donnent pas une bonne description des états électroniques de cœurs atomiques ou les fonctions d'ondes électroniques varient très rapidement au voisinage de noyau, la convergence de la base des fonctions d'ondes serait très lente et nécessiterait de grandes valeurs de G_{max} .

III.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave)

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater a stipulé que 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. Cela fait introduire l'approximation de *Muffin tin* (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette adaptation, la cellule unitaire se divise en deux régions, illustrées sur la **Figure III.2**.

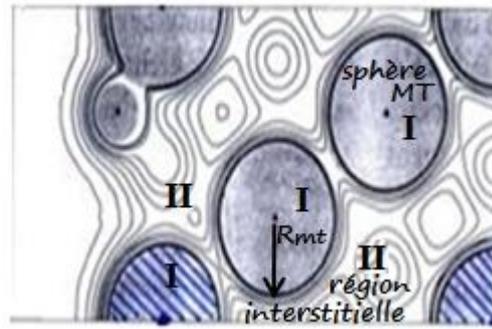


Figure III.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire.

- ✓ La première région décrit les sphères atomiques non-chevauchantes de rayon R_α (centrées sur les sites atomiques) dans lequel les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées. (chaque onde plane est augmentée d'une fonction atomique dans chaque sphère atomique).
- ✓ La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes.

Alors la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{K}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} u_l(r, E) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (5)$$

où Ω , $u_l(r, E_l)$, $Y_{lm}(r)$, et A_{lm} représentent respectivement le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique et les coefficients du développement en harmoniques sphériques.

La fonction $u_l(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale l'énergie de linéarisation E_l dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r, E) = 0 \quad (6)$$

$V(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin ». L'équation (2) définit la fonction radiale orthogonale à tout état propre du cœur [1]. Cette orthogonalité disparaît à la limite de sphère. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (7)$$

où u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

- i. Les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ;
- ii. Les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque E_1 est égale à une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de la fonction $\varphi_{\vec{G}}^{\vec{K}}(\vec{r}, E)$, une condition de contrainte doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients A_{lm} en fonction des $C_{\vec{G}}$ à partir du développement en harmoniques sphériques des ondes planes. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm} = \frac{A\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha)} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} j_l(|\vec{k} + \vec{G}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (8)$$

De ce fait, les coefficients A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients $C_{\vec{G}}$ et les paramètres El qui constituent les coefficients variationnelles dans cette méthode. Les fonctions individuelles, étiquetées par \vec{G} , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des

fonctions radiales dans les sphères « Muffin-Tin » et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées.

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . Il leur manque ainsi une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d'onde lorsque la bande d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice \vec{G} . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k donné) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $u_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (8). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $u_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [1] et par Andersen [2]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi_{\vec{G}}^{\vec{r}}(\vec{r}, E)$ à l'intérieur des sphères par l'équation (10).

III.3 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques $u_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées, $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$, par rapport à l'énergie.

Les fonctions $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$, doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{u}_l(r, E) = ru_l(r, E) \quad (9)$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales u_l et \dot{u}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{K}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \sum_{lm} \{A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)\} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (10)$$

où B_{lm} sont les coefficients correspondant à la fonction \dot{u}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire de u_l et \dot{u}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale.

La méthode LAPW fournit une base suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec énergies propres près de l'énergie de linéarisation, qui peut être gardé fixe. Cette méthode nous permettra d'obtenir toutes les énergies propres à travers une seule diagonalisation contrairement à APW ce que réduit le temps de calcul.

En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère ne se posera pas.

III.4 Amélioration de la méthode LAPW

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [3]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [4, 5] et les éléments des métaux de transition [6–8]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Pour traiter cette situation, on utilise un développement en orbitales locales.

III.5 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Afin d'améliorer la linéarisation (ie augmenter la flexibilité de la base) et permettre un traitement cohérent des états semi-cœur et valence dans une fenêtre d'énergie, des fonctions de base supplémentaires peuvent être ajoutées. Ils sont appelés "orbitales locales" (Singh 91) [9] et consistent en une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes (par exemple à l'énergie $3s$ et $4s$) et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces énergies.

$$\phi_{lm}^{Lo}(r) = [A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(\vec{r}) \quad r \in R_\alpha \quad (11)$$

où les coefficients A_{lm} , B_{lm} , C_{lm} sont déterminés en exigeant que les orbitales locales sont normalisés, et ont la valeur nulle et la pente zéro à limite de la sphère MT (elles ne fuient pas hors de la sphère). La méthode LAPW+LO converge comme la méthode LAPW. Les orbitales locales sont strictement orthogonales et peuvent également utiliser pour détendre les erreurs de linéarisation. Les deux paramètres d'énergie sont choisis, E_1 traite les états de valence et E_2 traite les états de semi-cœur.

III.6 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [10] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel et la densité de charge à la surface de la sphère MT et les développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (12)$$

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (13)$$

III.7 Référence

- [1] D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C* 10, 3107 (1977).
- [2] O. Andersen, *Phys. Rev. B*, vol. 12, p. 3060, (1975).
- [3] Ross NL, Shu JF, Hazen RM, Gasparik T. High-pressure crystal chemistry of stishovite. *Am Mineral* 75,739-747(1990).
- [4] S.R. Shieh, T.S. Duffy, B. Li, *Phys. Rev. Lett.* 89, 255507 (2002).
- [5] S Ono, K Hirose, M Murakami, & M. Isshiki, *Earth Planet. Sci. Lett.* 197, 187-192 (2002).
- [6] Manghnani M., Elastic constants of single-crystal rutile under pressures to 7.5 kilobars. *J Geophys Res* 74:4317-4328 (1969).
- [7] Yong-nian Xu et W. Y. Ching. *Phys. Rev B.* V 44, N 20, P 11 048-11 059 (1991-II).
- [8] B. B. Karki, Warren, M. C., Stixrude, L., Ackland, G. J. & Crain, *J. Phys. Rev. B*, 55, 3465-3471(1997).
- [9] Singh D. *Phys. Rev. B*43, 6388 (1991).
- [10] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).

Chapitre IV

Résultats et discussion

Partie 1

*Etude des propriétés structurales et élastiques des
pérovskites cubiques ABO_3 ($BaZrO_3$, $BaMnO_3$, $KTaO_3$ et
 $NaTaO_3$)*

IV.1 Etude des propriétés structurales et élastiques

IV.1.1 Etude des propriétés structurales

Introduction

Notre étude a pour but de calculer par les méthodes ab-initio, les propriétés structurales (le paramètre réseau, module de rigidité et sa dérivée par rapport à la pression), élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques à l'équilibre des matériaux pérovskites BaZrO_3 , BaMnO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3 dans la phase cubique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées de potentiel total (FP-LAPW) [1] implémentée dans le code wien2k [3], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2]. L'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par les approximations de la densité locale (LDA) et (LSDA) pour le spin polarisé développé par Perdew et Wang [4], du gradient généralisé (GGA-PBE) développé par Perdew Burke [5] et du gradient généralisé (GGA-PBESol) [6]. Les fonctions de base, les densités électroniques et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self-consistent. Ces quantités sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques dans les sphères atomiques avec un rayon de coupure (cut-off) $\ell_{\max} = 10$, et sous forme de combinaison d'ondes planes avec une coupure correspondant à $K_{\max} \times R_{\text{mt}} = 8$ pour BaZrO_3 , BaMnO_3 et 8.5 pour KTaO_3 et NaTaO_3 où R_{MT} est le plus petit rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{\max} est le maximum du vecteur d'onde de l'onde plane. Les résultats sont obtenus avec une convergence en énergie de l'ordre de 10^{-4} Ry. Nous avons utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin 1000 points spéciaux \vec{k} correspondant à 35 points dans la zone de Brillouin équivalents à une grille $[10 \times 10 \times 10]$. Les rayons muffin-tin des différents atomes constituant les composés étudiés sont présentés dans le tableau IV.1. L'énergie de coupure, qui définit la séparation entre les états de cœur et les états de valence est de -6.0 Ry. Les effets relativistes sont pris en compte par l'utilisation de l'approximation relativiste scalaire lors du calcul des états électroniques.

IV.1.1.1 Paramètres de test de convergence

La résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres nécessite la connaissance du potentiel qui est déterminé à l'aide de la densité électronique. Ainsi, une densité électronique initiale est définie pour calculer les fonctions propres, qui permettent de générer une nouvelle densité électronique. Cette opération est répétée jusqu'à ce que, la convergence voulue soit atteinte.

Ce calcul, étant long, est couteux, des tests de convergence sont à effectuer pour optimiser les paramètres d'entrer qui contrôlent la densité de départ. Les deux paramètres à ajuster sont :

- ✓ La taille de la base d'ondes planes par le choix de l'énergie de coupure représentée par le produit $R_{mt} \times K_{max}$ qui permet une approximation correcte des fonctions propres ;
- ✓ Le nombre de k-points spéciaux qui définit la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

Les rayons muffin-tin sont choisis de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères muffin-tin et la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide.

Les figures IV.1 et IV.2 montrent respectivement la variation de l'énergie totale en fonction des points-k spéciaux dans la première zone de Brillouin et en fonction des produit $R_{mt} \times K_{max}$ des pérovskites cubiques BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃. Il apparaît clairement que la convergence sur les k-points est atteinte à environ 1000 et sur $R_{mt} \times K_{max}$ à environ 8. Les différents paramètres de test de convergence calculés par l'approximation GGA-PBEsol sont donnés dans le tableau IV.1.

Table IV.1 : Les rayons Muffin-Tin, les états de valence, les $R_{mt} \times K_{max}$, la grille des point-k et G_{max} des pérovskites cubiques BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃ ($Pm\bar{3}m$) calculer par l'approximation GGA-PBEsol .

Matériau	Atome R_{MT} (u.a)	Configuration électronique	$R_{mt}K_{max}$	K-point	G_{max}
BaZrO ₃	$\begin{cases} Ba & 2.24 \\ Zr & 1.90 \\ O & 1.60 \end{cases}$	$\begin{cases} Ba[Xe]: 5s^2 5p^6 6s^2 \\ Zr[Kr]: 5s^2 4d^2 \\ O[He]: 2s^2 2p^4 \end{cases}$	8.0	10×10×10	12
BaMnO ₃	$\begin{cases} Ba & 2.24 \\ Mn & 1.90 \\ O & 1.60 \end{cases}$	$\begin{cases} Ba[Xe]: 5s^2 5p^6 6s^2 \\ Mn[Ar]: 4s^2 3d^5 \\ O[He]: 2s^2 2p^4 \end{cases}$	8.0	10×10×10	12
KTaO ₃	$\begin{cases} K & 2.40 \\ Ta & 1.90 \\ O & 1.60 \end{cases}$	$\begin{cases} K[Ar]: 4s^1 \\ Ta[Xe]: 6s^2 4f^{14} 5d^3 \\ O[He]: 2s^2 2p^4 \end{cases}$	8.5	10×10×10	12
NaTaO ₃	$\begin{cases} Na & 2.24 \\ Ta & 1.90 \\ O & 1.60 \end{cases}$	$\begin{cases} Na[Ne]: 3s^1 \\ Ta[Xe]: 6s^2 4f^{14} 5d^3 \\ O[He]: 2s^2 2p^4 \end{cases}$	8.5	10×10×10	12

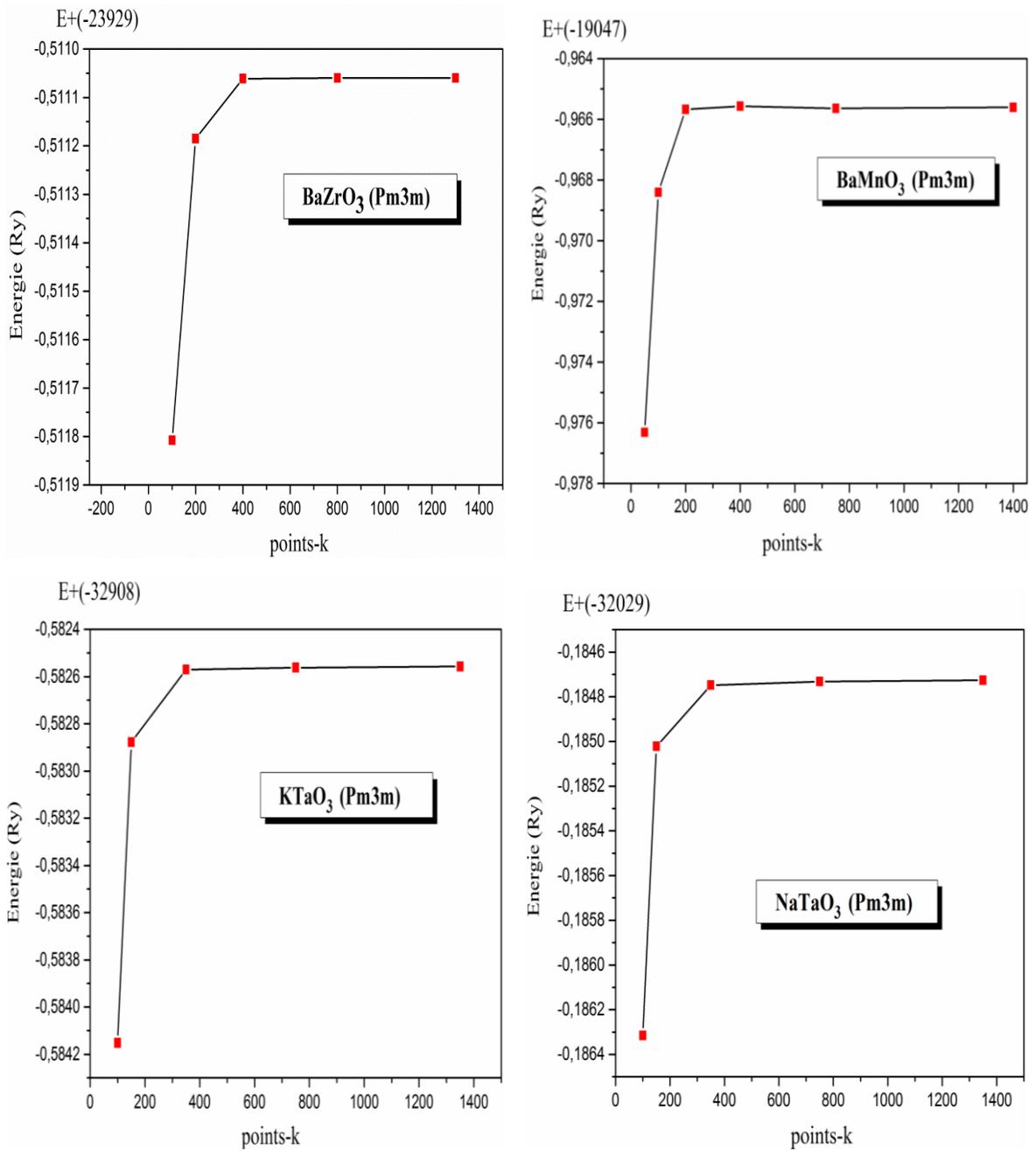


Figure IV.1 : Variation de l'énergie totale en fonction des points-k spéciaux dans la première zone de Brillouin calculée par l'approximation GGA-PBEsol pour les pérovskites cubiques BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃.

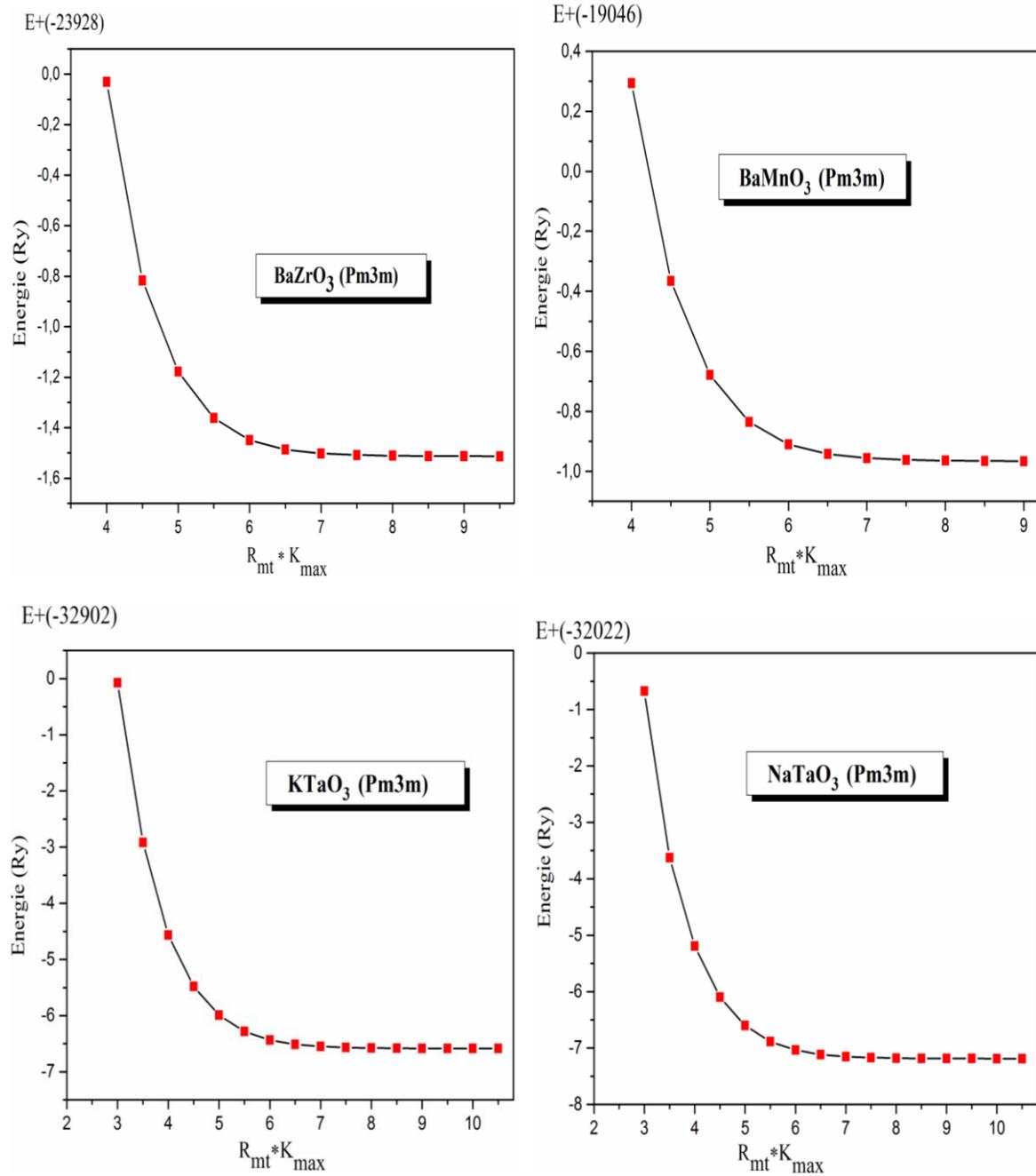


Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du produit $R_{mt} \times K_{max}$ dans la première zone de Brillouin calculées par l'approximation GGA-PBEsol pour les pérovskites cubiques BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃.

IV.1.1.2 Propriétés structurales

La prédiction des propriétés physiques d'un matériau est basée sur la connaissance de sa structure microscopique qui peut être déduite de ses propriétés structurales. Les paramètres structuraux de la phase la plus stable sont obtenus par l'optimisation des nos pérovskites par un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du volume et en ajustant l'énergie obtenue $E_{\text{tot}}(V)$ par l'équation de Birch-Murnaghan [9] donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} \left(\frac{B_0}{14703.6} \right) V_0 \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (1)$$

Cette équation fait intervenir trois paramètres pris à température constante : le volume V_0 à l'équilibre de la maille élémentaire à pression nulle, le module de compression noté B_0 à l'équilibre sa dérivée par rapport à la pression B'_0 . Ces deux derniers sont donnés respectivement par :

$$B_0 = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad \text{et} \quad B'_0 = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (2)$$

Le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ donne le volume d'équilibre et par conséquent la constante du réseau a_0 de l'état fondamental.

Il est à noter que nos matériaux peuvent se présenter différents comportements magnétiques, c'est la raison pour laquelle un calcul préliminaire indispensable doit être effectué afin de déterminer la phase magnétique la plus stable. Pour ce faire, nos matériaux sont étudiés en calculant l'énergie totale en fonction du volume dans les configurations paramagnétique (non-spin polarised NSP), ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM) par l'approximation GGA-PBEsol.

Afin d'assurer une bonne précision des calculs et optimiser le temps de calcul, un choix différent de K-points dans la zone Brillouin a été pris ; 1000 points étaient choisis respectivement pour les calculs paramagnétiques et ferromagnétiques alors que pour les calculs antiferromagnétiques, un choix de 2000 points a été choisi. La précision en énergie des calculs étant de 10^{-5} Ry.

La figure IV.3 montre les variations du volume de la cellule unitaire de BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃ en fonction de l'énergie totale calculées par GGA-PBEsol dans les différentes

phases magnétiques (NSP, FM et FM). D'après la figure, on remarque bien que les courbes des phases NSP et FM des composés BaZrO₃, KTaO₃ et NaTaO₃ sont confondues, ce qui ne peut pas confirmer la phase de stabilité, alors nous recourons aux valeurs minimales des énergies totales à l'état fondamental pour ces deux phases pour pouvoir les comparer. De ces grandeurs montrées dans la figure IV.3, on remarque que E_{\min} de la phase paramagnétique est légèrement inférieur à E_{\min} de la phase paramagnétique. Par ailleurs, les valeurs des moments magnétiques totales des cellules élémentaire sont nulle ($\mu_{\text{Total}}/\text{cellule} \approx 0.000 \mu_B$) dans la phase FM. Alors, nous constatons que ces trois pérovskites admettent la phase NSP. Pour KTaO₃, le minimum d'énergie totale correspond à la phase NSP, ce résultat est confirmé par les travaux de I.S. Golovina et al [7] qui note que ce cristal est non magnétique et n'a jamais présenté la propriété ferromagnétique. On peut en déduire aussi que la nature ferromagnétique caractérise le manganite de baryum (BaMnO₃) et s'accorde bien avec les résultats théoriques de Noura Hamdad [8].

La température de curie qui influence l'ordre magnétique établi est donnée par la relation suivante :

$$T_C(K) = 2E_{mag} / 3k_B \quad (3)$$

k_B est le constant de Blank égale à $1.3806503 \times 10^{-23} \text{J/K}$, E_{mag} est l'énergie magnétique calculé par :

$$E_{mag} (Ry) = E_{AFM} - E_{FM} \quad (4)$$

Les valeurs de ces deux paramètres pour les quatre matériaux sont données dans le tableau IV.2. L'énergie totale en fonction du volume calculé par les trois approximations pour les pérovskites cubiques BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃ sont représentée dans les figures (IV.4 à IV.7).

Table IV.2 : La température de curie et l'énergie magnétique calculée par GGA-PBEsol pour les pérovskites cubiques BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃.

Matériau	$E_{mag} (Ry)$	$T_C(K)$
BaZrO ₃	53.49×10^{-4}	129.766
BaMnO ₃	65.23×10^{-4}	158.24
KTaO ₃	19.19×10^{-4}	46.555
NaTaO ₃	341.65×10^{-4}	828.443

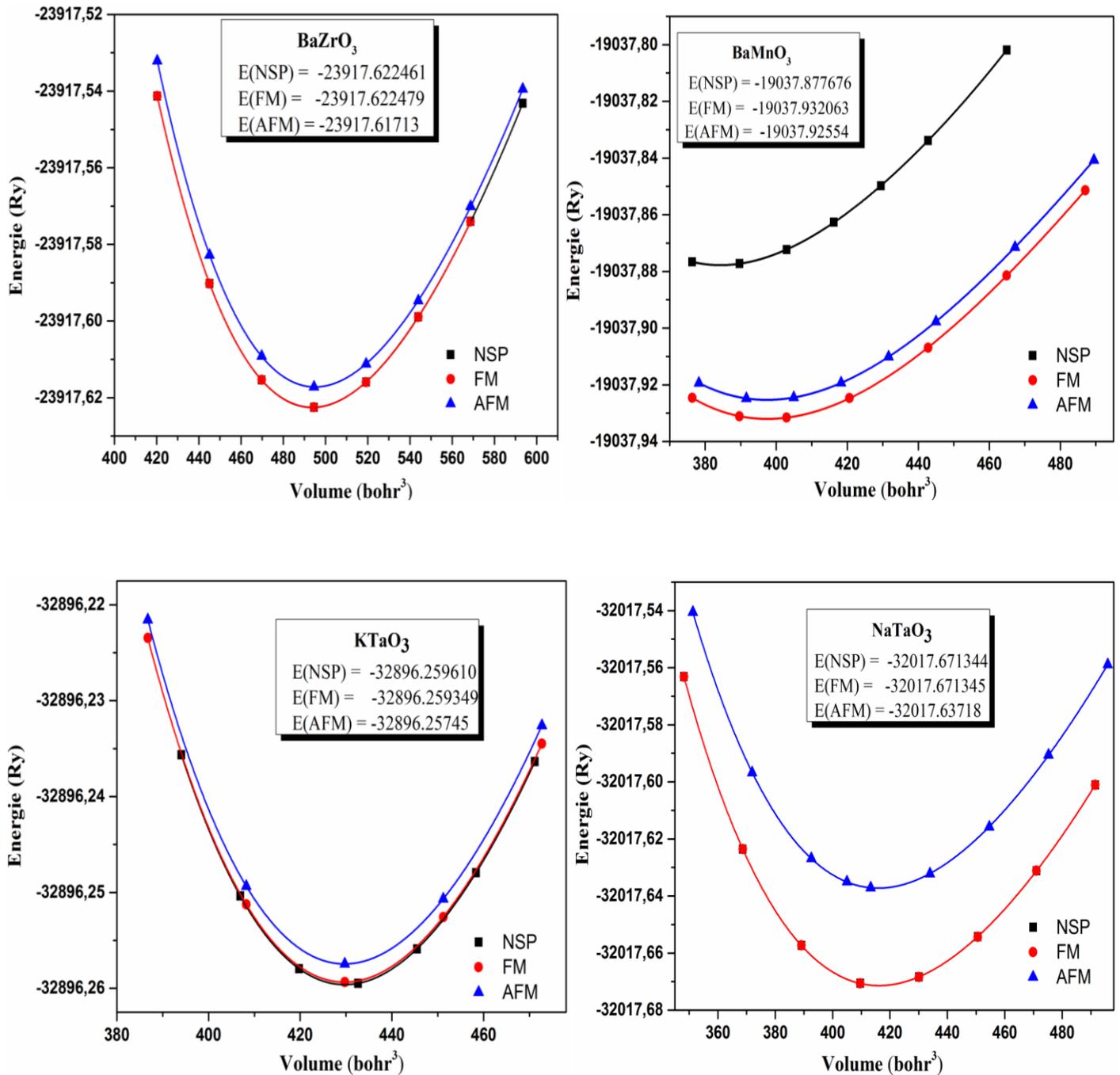


Figure IV.3 : L'énergie totale en fonction du volume calculé par GGA-PBEsol pour les pérovskites BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃ dans la configuration paramagnétique, ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (AFM).

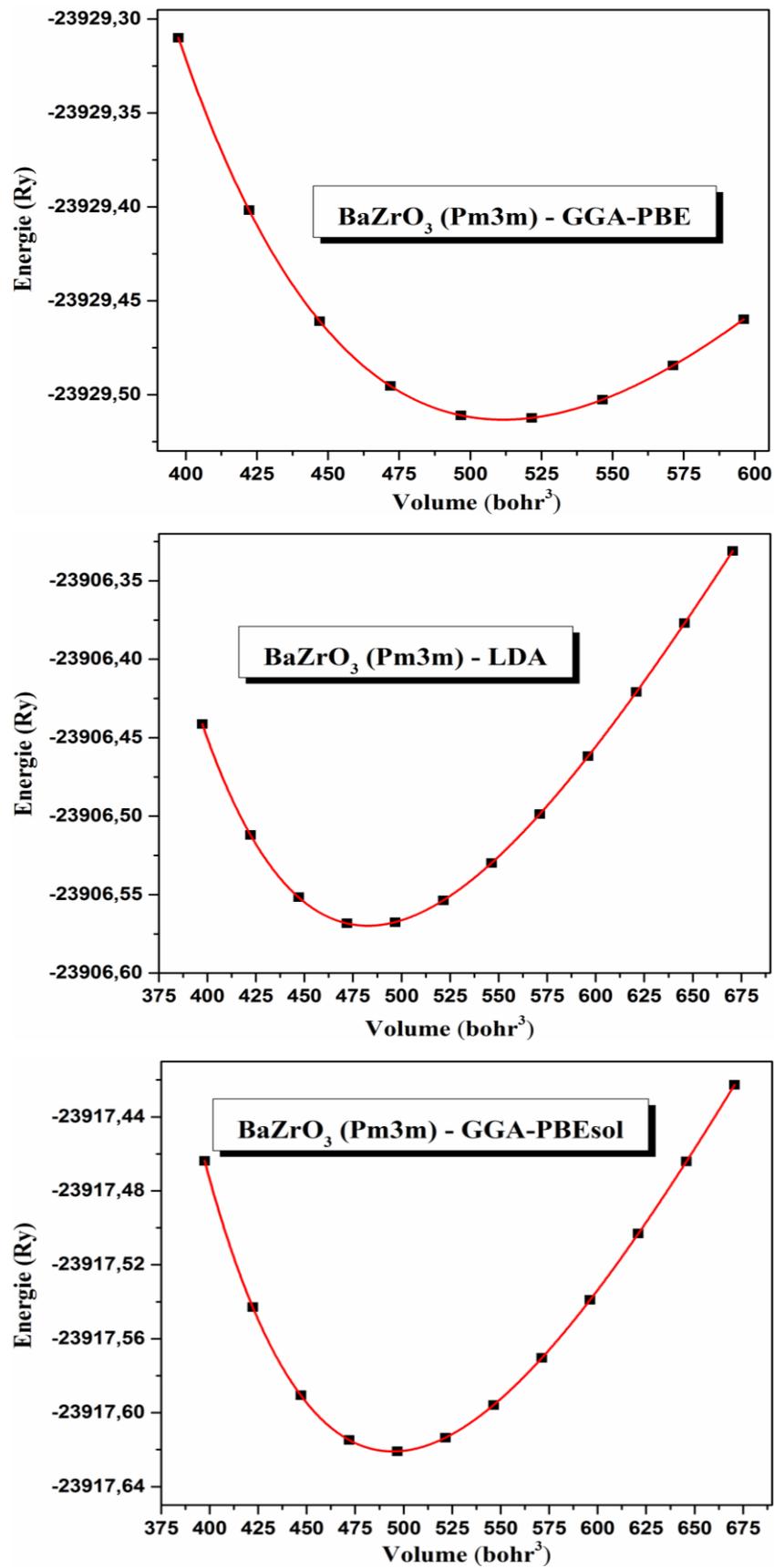


Figure IV.4 : L'énergie totale en fonction du volume calculé par GGA-PBE, LDA et GGA-PBEsol pour la pérovskite cubique BaZrO₃.

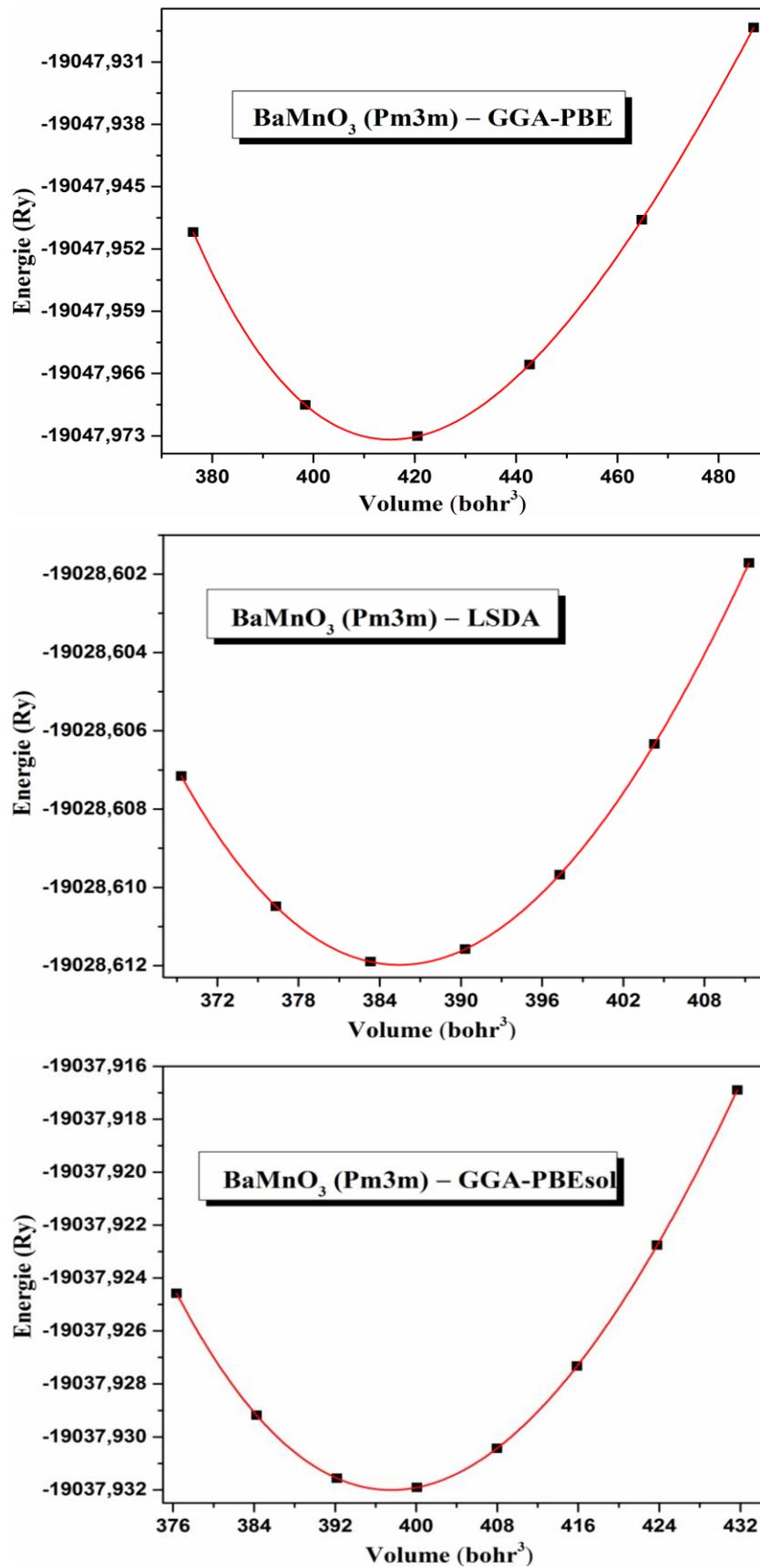


Figure IV.5 : L'énergie totale en fonction du volume calculé par GGA-PBE, LSDA et GGA-PBEsol pour la pérovskite hexagonale BaMnO₃.

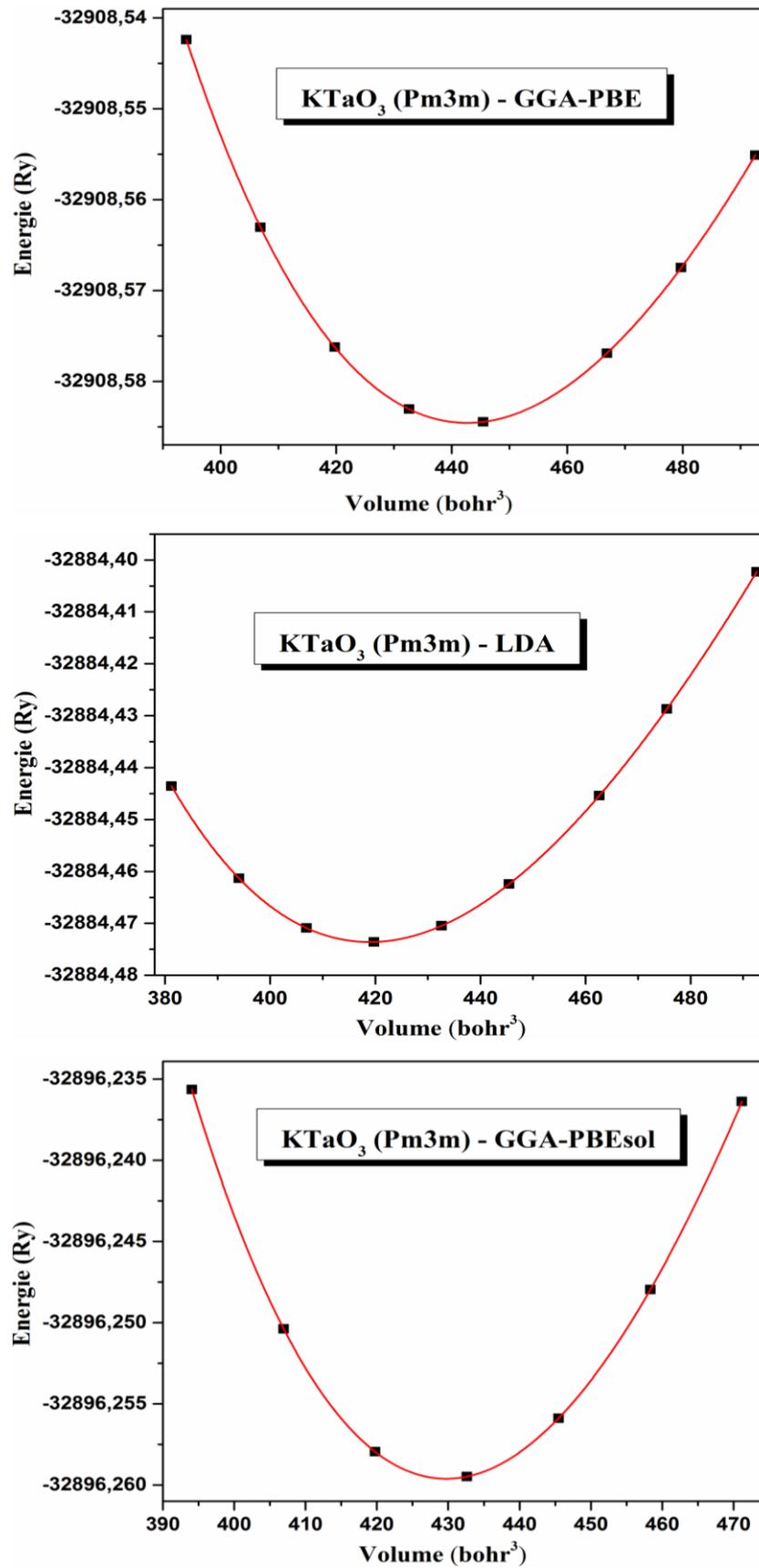


Figure IV.6 : L'énergie totale en fonction du volume calculé par GGA-PBE, LDA et GGA-PBEsol pour la pérovskite cubique KTaO₃.

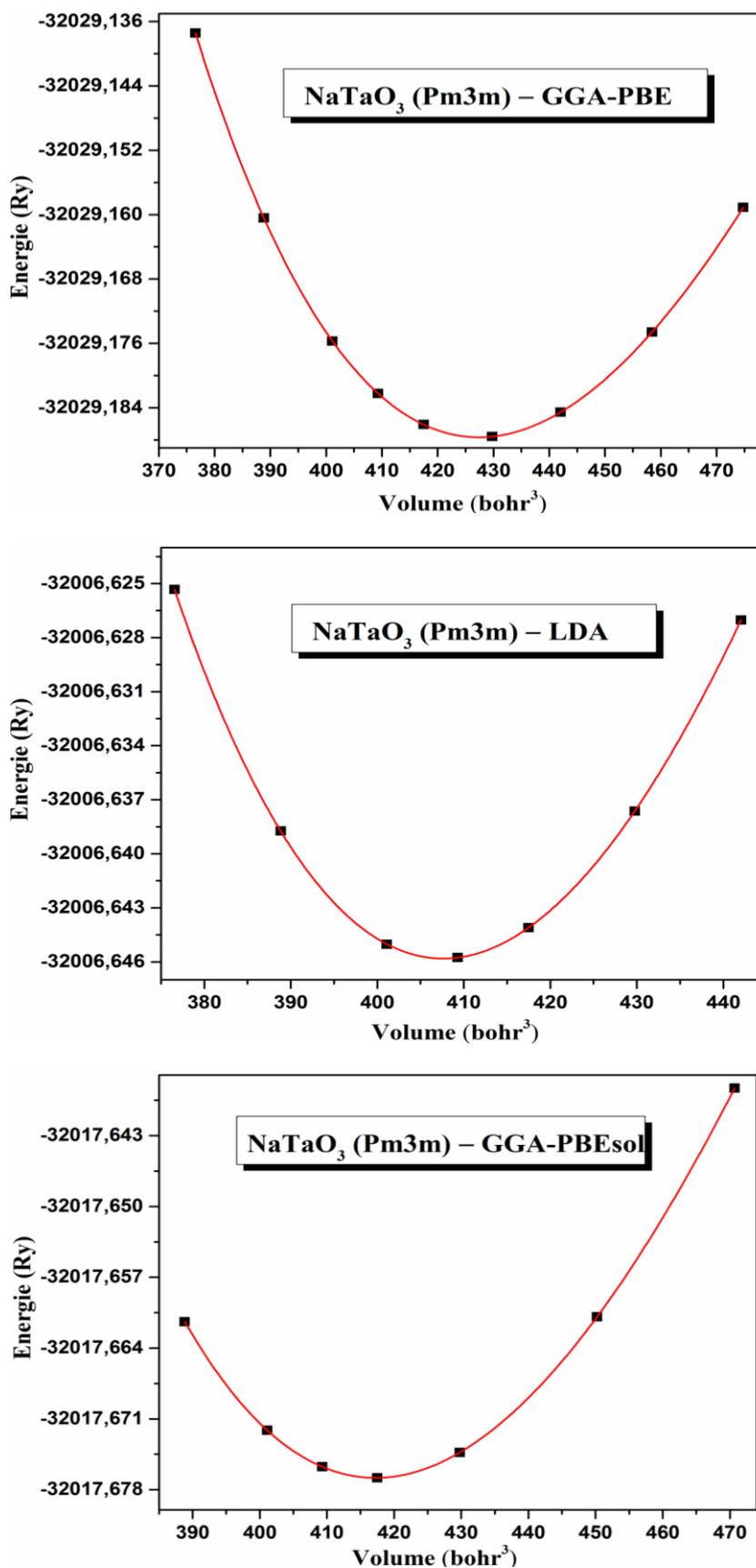


Figure IV.7 : L'énergie totale en fonction du volume calculé par GGA-PBE, LDA et GGA-PBEsol pour la pérovskite cubique NaTaO₃.

IV.1.1.3 Résultats des paramètres structuraux et discussion

Dans l'optimisation géométrique, on a utilisé les données expérimentales pour chaque matériau comme point de départ.

Les résultats obtenus par l'ajustement des courbes à l'aide de l'équation d'état de Burch-Murnaghan telle que les paramètres de réseaux (a), le module compression (B_0) et sa dérivée par rapport à la pression (B'_0) calculés à l'équilibre par les trois approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol et L(S)DA sont regroupés dans le tableau IV.3 avec les valeurs théoriques et expérimentales existant dans la littérature.

Il faut tout d'abord remarquer que d'après le tableau IV.3, la valeur du paramètre du réseau (a) de tous les composés suit l'ordre : $(a)_{\text{GGA-PBE}} > (a)_{\text{GGA-PBEsol}} > (a)_{\text{exp}} > (a)_{\text{LDA}}$. Les paramètres de réseaux calculés par GGA-PBEsol pour les pérovskites cubiques BaZrO₃ et KTaO₃ sont en très bon accord avec l'expérience de la référence [11] et [14] respectivement. On constate que l'approximation LDA sous-estime le paramètre (a) tandis que GGA-PBE le surestime. La valeur de (a) calculer pour NaTaO₃ par LDA, est plus proche par rapport à la valeur expérimentale de la référence [18] avec un pourcentage d'erreur de 0.22 %, on note aussi que les valeurs du calcul par l'approximation GGA-PBE et GGA-PBEsol sont en très bon accord avec les valeurs du calcul théoriques des références [13] et [24].

Et pour la pérovskite BaMnO₃, nos valeurs trouvées par l'approximation LSDA et GGA-PBE sont en accord avec la valeur théorique du réf [20] et [21]. En général, les trois approximations sous-estiment les valeurs du paramètre du réseau et l'approximation GGA-PBE enregistre le plus petit pourcentage d'erreur de 2.27 % avec l'expérience [22].

On note aussi que pour BaZrO₃, le module de compression B_0 calculé par l'approximation GGA-PBEsol est en accord avec l'expérience [11]. Pour BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃, et en l'absence de résultats expérimentaux pour la comparaison, les valeurs de (B_0) sont proches des travaux théoriques avec différentes approximations [13] et [20]. On déduit que l'approximation LDA surestime le B_0 tandis que GGA-PBE le sous-estime.

Table IV.3 : Paramètre de réseau (a , en Å), le module de compression (B_0 , en GPa) et sa dérivée par rapport à la pression (B'_0) pour BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃ à la structure cubique ($Pm\bar{3}m$).

Matériau	Approximation	Paramètres			
		a	B_0	B'_0	
BaZrO ₃ (NSP)	LDA	4.1512	175.5	4.493	
	GGA-PBE	4.2323	148.557	4.44	
	GGA-PBEsol	4.1847	162.52	4.5	
	Autre calcul :				
	GGA-PBE [10]	4.2269	155.9	3.90	
	Expérience [11]	4.186	159.01	5.00	
	Expérience [12]	4.193			
KTaO ₃ (NSP)	LDA	3.9596	218.6933	4.5567	
	GGA-PBE	4.0330	187.5442	4.5373	
	GGA-PBEsol	3.9933	202.8736	4.5759	
	Autre calcul :				
	GGA-PBE(96) [13]	4.031	183.5106	4.364	
	GGA-PBEsol [13]	3.989	200.0699	4.3754	
	Expérience [14]	3.9920			
Expérience [15]	3.989				
Expérience [16]	3.988				
NaTaO ₃ (NSP)	LDA	3.9211	220.3421	4.4539	
	GGA-PBE	3.9836	193.9029	4.4977	
	GGA-PBEsol	3.9516	206.4243	4.5142	
	Autre calcul :				
	GGA-PBE [24]	3.98			
	GGA-PBE [13]	3.983	189.782		
	GGA-PBEsol [13]	3.9475	204.4481		
Expérience [18]	3.931				
Expérience [19]	3.93				
BaMnO ₃ (FM)	LSDA	3.8508	197.2218	4.8888	
	GGA-PBE	3.9483	153.0331	5.0114	
	GGA-PBEsol	3.8902	179.0952	5.2622	
	Autre calcul :				
	LSDA [20]	3.846	197		
	GGA-PBE [21]	3.9361			
Expérience [22]	4.04				
Expérience [23]	4.033				

IV.1.2 Etude des propriétés élastiques

IV.1.2.1 Aspect théoriques

Les constantes élastiques sont des quantités très importantes pour décrire les propriétés mécaniques des matériaux. Ils sont évidemment et directement utilisés pour évaluer les déformations ou énergies élastiques dans les matériaux sous contrainte d'origines diverses : externe, interne, thermique, etc. Les valeurs des constantes élastiques fournissent des informations précieuses sur la stabilité structurale, la caractéristique de liaison entre les plans atomiques adjacents et le caractère anisotrope de la liaison. Les propriétés élastiques sont également étroitement associées à de nombreuses propriétés à l'état solide fondamentales, telles que la vitesse acoustique, la conductivité thermique, la température de Debye, les potentiels interatomiques, etc.

Lorsque les contraintes sont assez faibles, la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée.

Pour calculer les tenseurs élastiques de la structure cubique, on a utilisé la méthode développée par Morteza Jamal et Ali H.Reshak [25], mis en application dans le code WIEN2k, ce code a été modifié en employant le code de Thomas Charpin. Les constantes élastiques exigent la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire. Ce code calcule les constantes élastiques en utilisant le dérivé du second ordre de l'énergie ($E''(\epsilon)$) par l'ajustement de polynôme ($E=E(\epsilon)$) via les contraintes (ϵ) à la contrainte nulle ($\epsilon = 0$). Ainsi, il est recommandé de vérifier la sensibilité des résultats à l'ordre de l'ajustement, on utilisant des valeurs de la contrainte très petites, autour de zéro, et du point de vue de la convergence convenable, nous habituellement compter voir un minimum quand ce code tracera les graphes de l'énergie via la contrainte.

Les constantes élastiques sont définies au moyen de l'expansion de Taylor de l'énergie totale $E(V, \delta)$ pour le système, par rapport à une petite contrainte (δ) du réseau. L'énergie d'un système tendu est exprimée comme suit : [26–28]

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\sum_i \tau_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} \delta_i \delta_j \right) \quad (5)$$

où $E(V_0, 0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte) avec le volume d'équilibre V_0 , τ_i est un élément dans le tenseur de contrainte et δ_i est un facteur pour prendre soin de

l'index de Voigt. En outre, il y a trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} pour la symétrie cubique. Avec ces valeurs, il est possible de calculer les propriétés élastiques et mécaniques.

Voigt [29] a proposé les limites supérieures des constantes élastiques avec faire la moyenne des relations exprimant la déformation dans le cristal simple en termes de contrainte donnée. Reuss [30] a proposé les limites inférieures des constantes élastiques avec faire la moyenne des relations exprimant la contrainte en termes de déformation donnée.

$$B_V = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (6)$$

$$B_R = (3S_{11} + 6S_{12})^{-1} \quad (7)$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (8)$$

$$G_R = 5(4S_{11} - 4S_{12} + 3S_{44})^{-1} \quad (9)$$

où C_{ij} et S_{ij} correspondent au tenseur élastique de rigidité et au tenseur élastique de conformité, respectivement.

La méthode proposée par Hill [31] utilise la moyenne de deux méthodes Voigt et Reuss et estime le module de compression et le module de cisaillement pour la structure cubique comme suit :

$$B_{Hill} = \frac{1}{2}(B_R + B_V), \quad G_{Hill} = \frac{1}{2}(G_R + G_V). \quad (10)$$

Pour distinguer le comportement ductile du comportement fragile d'un matériau, Pugh [42] a proposé un critère basé sur le rapport B/G , si ce paramètre est plus grand que la valeur critique 1.75, le matériau est ductile, si non, il est fragile. On rappelle que B représente leur résistance à la rupture (*l'échantillon subit une variation de volume sans changer de forme*), tandis que G représente la résistance à la déformation (*l'échantillon subit une déformation sans changer de volume*). On définit aussi le module de Young E qui détermine à partir de quelle contrainte, le matériau est déformé et caractérise la rigidité du matériau donné par la formule :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (11)$$

D'autres grandeurs liées aux constantes élastiques, grandeurs mécaniques, telles que le rapport de Poisson (ν), le facteur d'anisotropie (A), la température de Debye (θ_D), la vitesse de son longitudinale (v_l), la vitesse de son transversal (v_t) et la vitesse moyenne (v_m) peuvent être déduites comme suit [32–35–36] :

$$\nu = \left(\frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \right) \quad A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} \quad (12)$$

$$\nu_l = \sqrt{(B + 4G/3)/\rho} \quad \nu_t = \sqrt{G/\rho}, \quad \nu_m = [(2/\nu_t^3 + 1/\nu_l^3)/3]^{-1/3} \quad (13)$$

ou (\hbar) est la constants de Planck, (k_B) la constant de Boltzmann, (N_A) nombre d'Avogadro, (n) le nombre d'atomes par maille élémentaire, (ρ) est la masse volumique et (M) la masse moléculaire.

IV.1.2.2 Résultats et discussion

D'après le tableau IV.4, on constate que les valeurs des constantes élastiques satisfont aux conditions de stabilité mécanique [37] :

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad \text{et} \quad C_{12} < B < C_{11} \quad (14)$$

- ✓ Nos valeurs des constantes élastiques calculées par les trois approximations sont dans l'ordre $C_{11} > C_{44} > C_{12}$, en accord dans l'ordre avec les résultats de comparaison pour les composés KTaO_3 et NaTaO_3 [40], par contre BaZrO_3 montre un désaccord avec les calculs de la réf [41].
- ✓ Les valeurs de B/G des matériaux BaZrO_3 , BaMnO_3 et KTaO_3 sont bien inférieurs à 1.75 ce qui conduit à la nature fragile de ces composés, par contre NaTaO_3 présente une valeur supérieure à la valeur critique ce qui traduit le caractère ductile de ce matériau. Le même résultat a été trouvé pour KTaO_3 dans les travaux de H. Bouafia et autre [41], mais c'est le cas contraire pour NaTaO_3 qui est caractérisé par la nature fragile, ceci revient au choix de la méthode de calculs qui sont exécutés par la méthode de Mehl [43, 44].
- ✓ On peut confirmer la fragilité et la ductilité par le rapport de coefficient Poisson (ν) c'est-à-dire si ($\nu > 0.26$) le matériau est ductile, sinon il est fragile, pour le matériau NaTaO_3 ($\nu = 0.262$) et pour BaZrO_3 , BaMnO_3 et KTaO_3 ($\nu = 0.248, 0.235, 0.243$) respectivement.

Le facteur A définit le degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal, si ce facteur est égal à l'unité, le matériel est complètement isotrope, alors que la déviation de l'unité indique l'anisotropie.

- ✓ D'après le tableau IV.5, on voit clairement que les valeurs obtenues du paramètre d'anisotropie A calculées par les trois approximations sont déviée de l'unité pour les matériaux BaZrO_3 , BaMnO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3 , ce qui nous permet de dire que ces

composés sont anisotropes, car il est intéressant de noter que nos résultats ne s'accordent pas avec les travaux de N. Iles et autre [40] pour BaZrO₃ et [41] pour KTaO₃ et NaTaO₃ qui donnent des valeurs de A près de l'unité et note que ces pérovskites exhibent un caractère fortement isotrope, par contre nos calculs de ce facteur d'anisotropie pour KTaO₃ s'accorde bien avec la valeur expérimentale 0.66 [39] et la valeur théorique de 0.45 [38].

- ✓ Les modules de compression (B_0) calculés à partir des constantes élastiques par les trois approximations sont en bon accord avec celles obtenus par la minimisation de l'énergie totale en fonction de volume $E(V)$ (Voir le tableau IV.3).

Les tableaux IV.4, IV.5 et IV.6 reportent tous les résultats des calculs obtenus pour les matériaux considérés dans ce travail et rassemblent également des résultats théoriques et expérimentaux existant dans la littérature.

Table IV.4 : Les constantes élastiques (C_{ij} , en GPa) pour BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃.

Matériau	Approximation	Paramètres		
		C_{11}	C_{12}	C_{44}
BaZrO ₃ (NSP)	LDA	353.530	85.195	88.470
	GGA-PBE	279.548	78.236	89.330
	GGA-PBEsol	321.212	81.990	85.36
	Autre calcul : GGA-PBE [40]	252.0	107.9	71.5
BaMnO ₃ (FM)	LDA	334.900	125.310	135.632
	GGA-PBE	254.616	96.328	118.060
	GGA-PBEsol	313.134	114.604	129.407
KTaO ₃ (NSP)	LDA	498.655	79.410	100.225
	GGA-PBE	416.30	73.171	107.068
	GGA-PBEsol	456.523	75.36	94.277
	Autre calcul : [38]	440.75	65.58	85.55
	GGA-PBE [41]	422.113	64.209	169.27
	Exp [39]	431	103	109
NaTaO ₃ (NSP)	LDA	515.161	72.573	81.351
	GGA-PBE	441.599	69.971	74.485
	GGA-PBEsol	474.312	71.493	79.021
	Autre calcul : GGA-PBE [41]	446.805	61.2706	185.084

Table IV.5 : Paramètres élastiques : module de compression (B_{HVR} , en GPa), module de cisaillement (G_{HVR} , en GPa), module de Young (E_{HVR} , en GPa), coefficient de Poisson (ν_{HVR}), le rapport de Pugh (G_H/B_H) et le facteur d'anisotropie (A) pour BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃.

Matériau	Approximation	Paramètres					
		B_H	G_H	E_H	ν_H	B/G	A
BaZrO ₃ (NSP)	LDA	174.639	104.586	261.547	0.250	1.56	0.659
	GGA-PBE	145.340	93.700	231.377	0.234	1.528	0.887
	GGA-PBEsol	161.730	97.730	244.034	0.248	1.654	0.713
	Autre calcul : GGA-PBE [40]			186.5 ^(E_V)	0.3 ^(ν_V)		0.99
BaMnO ₃ (FM)	LDA	195.173	122.321	303.548	0.240	1.595	1.294
	GGA-PBE	149.090	100.574	246.331	0.224	1.482	1.491
	GGA-PBEsol	180.781	116.370	287.435	0.235	1.553	1.303
KTaO ₃ (NSP)	LDA	219.158	135.325	336.678	0.234	1.62	0.478
	GGA-PBE	187.546	129.442	315.696	0.22	1.448	0.624
	GGA-PBEsol	202.414	125.479	311.971	0.243	1.61	0.494
	Autre calcul : [38]		126.36	310.48	0.22		0.45
	GGA-PBE [41]		173.142	395.152	0.14	1.059	0.945
Exp [39]		131	325.96			0.66	
NaTaO ₃ (NSP)	LDA	220.101	123.112	311.295	0.264	1.787	0.367
	GGA-PBE	193.847	108.489	274.295	0.264	1.786	0.400
	GGA-PBEsol	205.765	116.185	293.343	0.262	1.771	0.392
	Autre calcul : GGA-PBE [41]		188.1573	424.2622	0.12	1.008	0.960

Table IV.6 : La vitesse longitudinale (v_l , en ms⁻¹), la vitesse transversale (v_t , en ms⁻¹), la vitesse moyenne (v_m , en ms⁻¹) et la température de Debye (Θ_D , en K) pour BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃.

Matériau	Approximation	Paramètres			
		v_l	v_t	v_m	Θ_D
BaZrO ₃	LDA	6842.41	4021.91	4457.89	546.712
	GGA-PBE	6679.62	3932.97	4358.61	524.293
	GGA-PBEsol	6826.55	3949.08	4383.47	533.281
BaMnO ₃	LDA	7160.75	4184.13	4640.21	613.464
	GGA-PBE	6603.67	3935.41	4356.38	562.059
	GGA-PBEsol	7041.27	4144.19	4592.88	601.026
KTaO ₃	LDA	7259.76	4274.2	4736.81	603.889
	GGA-PBE	7285.24	4367.66	4832.06	609.968
	GGA-PBEsol	7272.81	4236.94	4700.04	599.2
NaTaO ₃	LDA	7441.25	4212.01	4684.04	608.156
	GGA-PBE	7150.25	4047.95	4501.54	575.378
	GGA-PBEsol	7293.68	4139.63	4602.52	592.959

IV.1.3 Conclusion

Dans la première partie du chapitre IV, on a traité les propriétés structurales, les constantes élastiques et les paramètres mécaniques des pérovskites BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃, et NaTaO₃ dans leurs structures cubiques et d'après ce qu'on a trouvé comme résultats, on conclure que :

- ✓ Les composés BaZrO₃, KTaO₃, et NaTaO₃ sont paramagnétique et le composé BaMnO₃ est ferromagnétique.
- ✓ L'approximation GGA-PBEsol donne de bons résultats qui s'accordent bien avec l'expérience pour les phases cubiques qui sont stables à la température ambiante, par contre l'approximation LDA sous-estime le paramètre (a) et surestime le B_0 tandis que GGA-PBE surestime le paramètre (a) et sous-estime le B_0 .
- ✓ Nos matériaux sont anisotropes et stable mécaniquement, Les composés BaZrO₃, BaMnO₃ et KTaO₃ montrent une nature fragile par contre NaTaO₃ présente une nature ductile.

IV.1.4 Référence

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [2] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [4] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [6] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 (2008).
- [7] I.S. Golovina, S.P. Kolesnik, V. Bryksa, V. Strelchuk, I.B. Yanchuk, I.N. Geifman, S.A. Khainakov, S.V. Svechnikov, and A.N. Morozovska. *J. Appl. Phys.* 113, 144103 (2013)
- [8] Noura Hamdad. *Physica B* 406, 1194–1203 (2011).
- [9] F. Birch, *Phys. Rev.* 71, 809–824 (1947).
- [10] N. Iles, A. Kellou, K. Driss Khodja, B. Amrani, F. Lemoigno, D. Bourbie, H. Aourag. *Computational Materials Science* 39, 896–902 (2007).
- [11] A. S. Verma, V.K. Jindal, *J. Alloys Compd.* 485- 514 (2009).
- [12] T. J. B. Holland and S. A. T. Redfern, *Miner. Mag.* 61, 65 (1997).
- [13] H. Bouafia, S. Hiadsi, B. Abidri, A. Akriche, L. Ghalouci, B. Sahli, *Computational Materials Science* 75, 1–8 (2013).
- [14] B. Bajorowicz, J. Reszczyńska, W. Lisowski, T. Klimeczuk, M. Winiarski, M. Słomade and A. Zaleska-Medynska, *The Royal Society of Chemistry Adv*, 5, 91315–91325 (2015).
- [15] Y. Shiozaki, E. Nakamura, and T. Mitsui (eds), Vol. 36: Oxides (Springer-Verlag, Berlin) (2002).
- [16] J. Varignon, P Ghosez, *Phys. Rev. B* 87 (2013).
- [17] R. Comes and G. Shirane, *Phys. Rev. B* 5, 1886 (1972).
- [18] B.J. Kennedy, A.K. Prodjosantoso, C.J. Howard, *J. Phys. Condens. Matter* 11, 6319 (1999).
- [19] International Center for Diffraction Data, JCPDS Card No. 742488 (2001).
- [20] A.S. Verma, V.K. Jindal, *J. Alloys Compd.* 485–514 (2009).
- [21] A. Hardy, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 179 dans l'article
- [22] R. Sodena, P. Ravindran, S. Stolen, T. Grande, N.L. Allan, *Phys. Rev. B* 75, 184105 (2007).
- [23] <http://www.materialsproject.org/rest/v2/materials/>.
- [24] Xiang Liu and Karl Sohlberg. *Computational Materials Science*, (2016).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.06.013>

-
- [25] J. Morteza, Ali H. Reshak, cubic-elastic, http://www.wien2k.at/reg_user/unsupported/.
- [26] H. S. Chen, Elastic Anisotropy of Metal, Metallurgy Industry Press, Beijing (1996).
- [27] R. E. Newnham, Properties of Materials, Oxford University Press, New York (2005).
- [28] S. Tian, Physical Properties of Materials, Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, Beijing (2004).
- [29] W. Voigt, *Ann. Phys.* 38, 573-587 (1889).
- [30] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Phys.* 9, 49-58 (1929).
- [31] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London* 65, 349-354 (1952).
- [32] G. Simmons, H. Wang. Cambridge, MA: MIT Press (1971).
- [33] Jr LG Hector, JF Herbst, TW Capehart. *J Alloys Compd*, 353:74 (2003).
- [34] S Ganeshan, SL Shang, Y Wang, ZK Liu. *Acta Mater* 57, 3876 (2009).
- [35] J. R. Christman, Fundamentals of Solid State Physics, Wiley Press, New York (1988).
- [36] J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot and D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* 71 4182 (1993).
- [37] D.C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Willey, New York (1972).
- [13] M. Born and K. Huang, Oxford: Clarendon (1956).
- [38] Suleyman Cabuk, *Phys. Status Solidi B* 247 (1) 93–97 (2010).
- [39] Y. Shiozaki, E. Nakamura, and T. Mitsui (eds.), Springer-Verlag, V 36: Oxides, Berlin (2002).
- [40] H. Bouafia, S. Hiadsi, B. Abidri, A. Akriche, L. Ghalouci, B. Sahli, *Computational Materials Science* 75, 1–8 (2013).
- [41] N. Iles, A. Kellou, K. Driss Khodja, B. Amrani, F. Lemoigno, D. Bourbie, H. Aourag. *Computational Materials Science* 39, 896–902 (2007).
- [42] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).
- [43] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47, 2493 (1993).
- [44] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, *Phys. Rev. B* 41, 10311–10323 (1990).

Partie 2

*Etude des propriétés électroniques et optiques des
pérovskites cubiques ABO_3 ($BaZrO_3$, $BaMnO_3$, $KTaO_3$ et
 $NaTaO_3$)*

IV.2 Etude des propriétés électroniques et optiques

IV.2.1 Etude des propriétés électroniques

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin, schématisées dans la figure IV.8, sont traitées. Pour le calcul de l'énergie totale, l'intégration sur la zone de Brillouin a été effectuée en utilisant une grille de $14 \times 14 \times 14$ points k dans la première zone de Brillouin correspondant à 120 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ). L'énergie d'échange et de corrélation est déterminée en utilisant l'approximation GGA-PBEsol et l'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) proposé par Tran et Blaha [1] pour les matériaux BaZrO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3 , cette dernière approximation (mBJ) a atteint un succès considérable en décrivant les calculs de structure de bande de beaucoup de matériaux. Pour BaMnO_3 , on a utilisé l'approximation GGA-PBE qui a donné des paramètres de réseau en meilleur accord avec l'expérience.

La structure de bande ainsi que les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés pérovskites BaZrO_3 , BaMnO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3 dans la phase cubique sont illustrées dans les figures IV.9 à IV.14. Les gaps trouvés dans les calculs sont rassemblés dans le tableau IV.8 avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux existant dans la littérature.

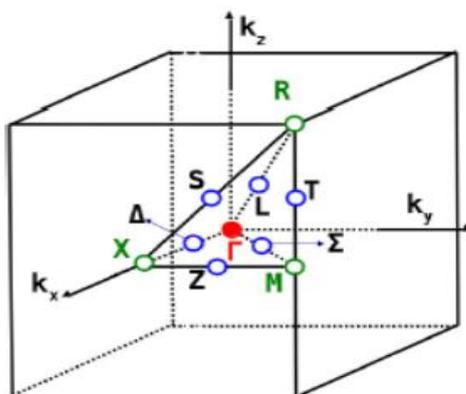


Figure IV. 8 : Les points de haute symétrie dans la 1^{ière} zone de Brillouin pour la structure cubique.

IV.2.1.1 Les pérovskites BaZrO₃, KTaO₃ et NaTaO₃

a) Structure de bandes

L'allure des structures de bandes électroniques calculées des trois composés est illustrée sur les figures de IV.9.a à IV.11.a, elles sont de formes presque similaires. Dépendant dans la structure de bande des trois matériaux, on voit la présence d'un gap indirect dans la direction M- Γ ce qui est semblable à ceux trouvés en littérature [3, 4, 5] pour BaZrO₃, [7, 8] pour KTaO₃ et [7, 15] pour NaTaO₃. Pour BaZrO₃, nous trouvons un gap indirect de 3.16 eV calculé par GGA-PBEsol qui est en bon accord avec le résultat théorique de N. Iles et al. [4] calculé par la même approximation. Cette valeur sous-estime fortement les gaps expérimentaux de 4.9 eV de Cavalcante et al. [5] et 5.3 eV trouvés par J. Robertson [6] comme indiqué dans le tableau IV.7. En traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation GGA-PBEsol-mBJ, la valeur du gap énergétique est augmentée donnant une valeur de 4.32 eV, mais cette valeur reste toujours plus petit de 18.5% et 11.83% par rapport aux références expérimentales cité précédemment de J. Robertson et Cavalcante (voir Figure IV.12). Le gap qui apparaît dans le matériau KTaO₃, calculé par GGA-PBEsol, est égal à 2.13 eV, ce gap est en bon accord avec le calcul théorique de H. Bouafia et al [4] et inférieur aux valeurs théorique de 2.22 eV calculé par GGA-PBE [8] et sous-estime les valeurs expérimentales qui varie de 3.42 à 3.76 eV [9–14]. La valeur du gap traité par l'approximation GGA-PBEsol-mBJ, égal à 3.97 eV, est en accord avec la valeur expérimentale maximal de 3.76 eV [11]. Pour le matériau NaTaO₃, le gap calculé par GGA-PBEsol et LDA est en bon accord avec les gaps théoriques de 2.26 eV [15] et de 2.258 [7] calculé par GGA-PBE, et la valeur 2.283 eV [7] calculé par GGA-PBEsol, mais la valeur du gap trouvé par GGA-PBEsol-mBJ (4.84 eV) est surestimée par rapport aux valeurs expérimentales de 3.96 eV [9], 4.0 eV [10] et 4.1 eV [16].

Ces résultats nous permettent de constater que KTaO₃ et NaTaO₃ sont des semi-conducteurs et BaZrO₃ est un semi-conducteur à large gap.

b) Densités d'états

Les densités d'états partielles sont calculées à partir de la densité d'états totale, projetée sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d, f). Selon les Figures IV.9.b–IV.11.b du DOS totale et partiel, nous voyons que les trois composés BaZrO₃, KTaO₃ et NaTaO₃ ont des caractéristiques assez semblables, ainsi, on remarque que :

Les bandes inférieures situées dans les gammes d'énergie de [-15 à -16,5] pour BaZrO₃ et [-15.75 à ~-17,5] pour KTaO₃ et NaTaO₃ sont dominées principalement par les états O 2s. Le pic situé à environ -10 eV pour BaZrO₃ et -11 eV pour KTaO₃ est dominé par les états Ba 5p et K p. La troisième bande d'énergie constituée de neuf bandes est la bande de valence avec une largeur de 3.81eV pour BaZrO₃ et autour de 5.57eV pour KTaO₃ et NaTaO₃, les états localisés dans le haut de la BV, près de niveau de Fermi, sont dominé essentiellement par les états O 2p, les bandes au-dessous de -2 eV sont les états O 2p hybridés avec les états Zr 4d pour BaZrO₃ et Ta 5d pour KTaO₃ et NaTaO₃, nous pouvons déduire ainsi une certaine covalence dans la liaison de Zr–O et Ta–O. En effet les états Ba 5s, K 4p et Na s, p influence partiellement sur cette bande, et leur existence est observable mais, très faible, ce qui nous permet de constater que la liaison Ba–O, K–O et Na–O est complètement ionique. Le plus bas de la bande de conduction (BC) est composé des états Zr 4d et les états Ta 5d pour BaZrO₃, KTaO₃ et NaTaO₃, respectivement, avec une faible contribution des états O 2p. Les orbitales Ba 5d, K 3d et Na s, p se regroupent au sein de la BC, au-delà de 6.5 eV avec une faible contribution.

IV.2.1.2 Structure de bande et densité d'états de la pérovskite BaMnO₃

La structure de bande et la densité d'état total (TDOS) et partielle (PDOS) du matériau BaMnO₃, pour les deux canaux de spin majoritaire (up) et minoritaire (dn), sont montré dans les figures IV.13 et IV.14.

Dans la structure de bande du canal de spin majoritaire (up) de la figure IV.13.a, nous pouvons voir qu'il y a quelques bandes croisant le niveau de Fermi et l'absence de bande gap dans la DOS, cela indique un comportement métallique, alors que la structure de bande de spin minoritaire (dn), dans la figure IV.13.b, nous indique un comportement semi-conducteur avec une indirecte bande gap égale à 0.85 eV, dans la direction M–Γ. D'après ces résultats, on constate que la pérovskite BaMnO₃ est demi-métal.

Afin d'élucider la structure de bandes de BaMnO₃ ferromagnétique, nous avons tracé la densité d'états dans la figure IV.14. L'analyse de la densité d'états montre que les orbitales Mn d et O 2p occupent les états électroniques principaux près du niveau de Fermi. La BV des spins majoritaires est dominée par les états Mn d avec une contribution de O 2p, cette bande s'étale de -6 eV à 5 eV et les états de Ba (p, d) sont négligeable, le nombre d'états au niveau de Fermi est de 1.77 états/eV. Pour le spin minoritaire, le haut de la BV est formé d'une mixture des états O 2p Mn d au niveau de Fermi et le bas de la BC se compose des états du Mn d dans la gamme d'énergie de 0.85 eV à 5 eV. Les états Ba d sont localisés dans la gamme d'énergie de 5.0 eV à 8.0 eV pour les spins majoritaires et les spins minoritaires. Les états Ba p occupe principalement les états électroniques d'énergie profonde de -10.5 eV à -9.5 eV. La bande inférieure située entre environ -17.85 eV et -16.31 eV est dominé par les états O 2s.

Table IV.7 : Le gap d'énergie pour les pérovskites cubiques BaZrO₃, BaMnO₃, NaTaO₃ et KTaO₃.

Matériau	BaZrO ₃	BaMnO ₃	KTaO ₃	NaTaO ₃
Approximation	E_g (eV)			
GGA-PBEsol	3.16		2.13	2.29
GGA(08)-mBJ	4.32		3.97	4.83
LDA				2.27
GGA-PBE		up- Métal, dn-0.8		
Autre calcul				
GGA-PBE	3.2 ^[2, 3]		2.22 ^[8]	2.26 ^[15] 2.41 ^[8] , 2.258 ^[7]
GGA-PBEsol	3.156 ^[4]		2.135 ^[7]	2.283 ^[7]
LDA- mBJ			3.938 ^[7]	3.694 ^[7]
GW			3.51 ^[8]	3.8 ^[8]
Expérience	4.9 ^[5] , 5.3 ^[6]		3.42 ^[9] , 3.5 ^[10] , 3.6 ^[11] , 3.7 ^[12] , 3.75 ^[13] , 3.76 ^[14]	3.96 ^[9] , 4.0 ^[10] , 4.1 ^[16]

IV.2.1.3 Propriétés magnétiques du matériau BaMnO₃

Dans la phase pérovskite cubique ferromagnétique du matériau BaMnO₃, les atomes de manganèse Mn déterminent les propriétés magnétiques de ce composé. Ainsi, le moment magnétique estimé des atomes de Mn vaut $2.65 \mu_B$ et celui porté par les atomes d'oxygène est égal à $0.05170 \mu_B$, tandis que le moment magnétique enregistré sur les atomes de Ba est presque négligeable égale à $0.00453 \mu_B$. En ajoutant le moment magnétique interstitiel, $0.19051 \mu_B$, la somme conduit à un moment magnétique total par maille égal à $3.000 \mu_B$. Cette valeur obtenue est en excellent accord avec les valeurs du calcul théoriques de N Hamdad, mentionnée dans le tableau IV.8, calculées par les approximations GGA+U, LSDA et LSDA+U [18] et s'accord bien avec la valeur expérimentale $3\mu_B$ citer dans l'article de E. J Cussen et P. D Battle [17] pour le même matériau, BaMnO₃, mais dans la phase hexagonale (P63/cm).

La valeur du moment magnétique plus importante de l'atome de manganèse (Mn) est dû à la charge excessive de l'électron d, qui rend la polarisation de spin plus haute, cette valeur ($2.65 \mu_B$) s'accorde bien avec les résultats théoriques de Noura Hamdad [18] pour la phase cubique ferromagnétique calculée par l'approximation GGA-PBE.

Table IV.8 : Les moments magnétiques total par maile, interstitielle et des atomes Ba, Mn et l'oxygène (M , en μ_B) de la configuration ferromagnétique (FM) pour la pérovskite cubique BaMnO₃.

Matériau	Approximation	M _T /maille	M/interstitielle	M de la sphère de l'atome		
				Ba	Mn	O
BaMnO ₃ ($Pm\bar{3}m$)	GGA-PBE	3.00019	0.19051	0.00453	2.65004	0.05170
	Autre résultat					
	LSDA [17]	3.0			2.5	
	GGA [17]	2.7			2.6	
	LSDA+U [17]	3.0			2.8	
	GGA+U [17]	3.0			2.9	

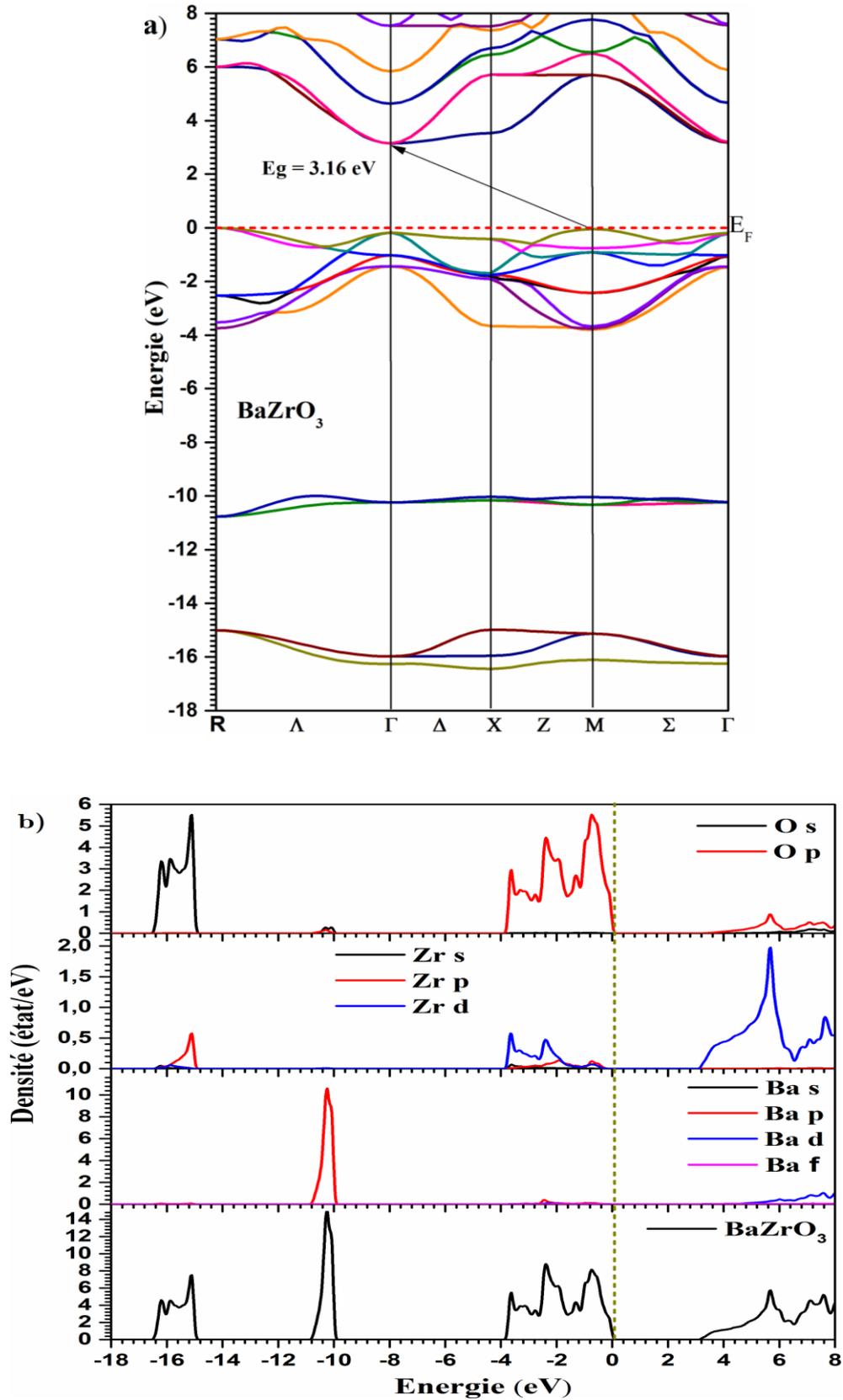


Figure IV.9 : Structure de bande et densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la pérovskite cubique BaZrO₃ calculer par l'approximation GGA-PBEsol.

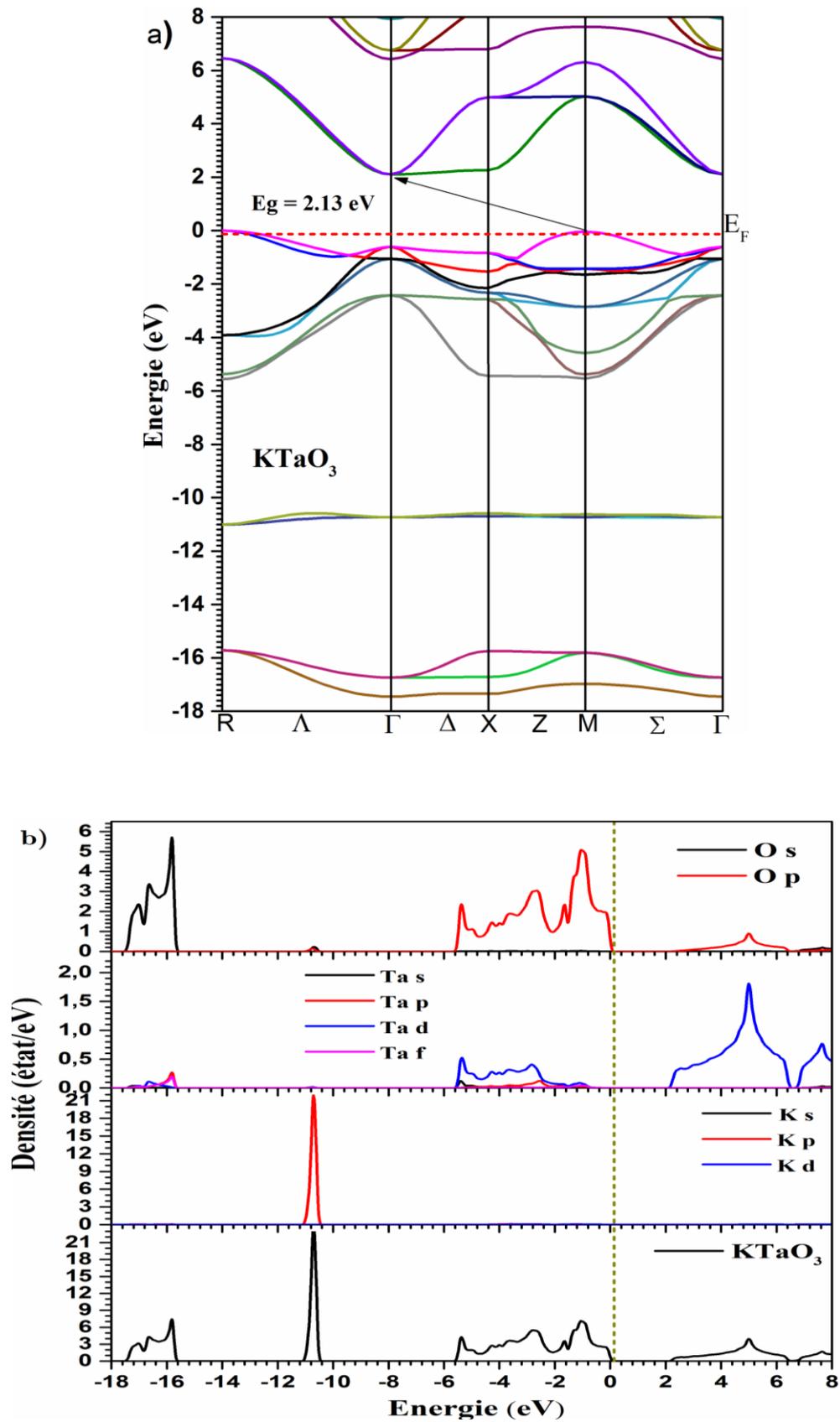


Figure IV.10 : Structure de bande et densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la pérovskite cubique KTaO₃ calculer par l'approximation GGA-PBEsol.

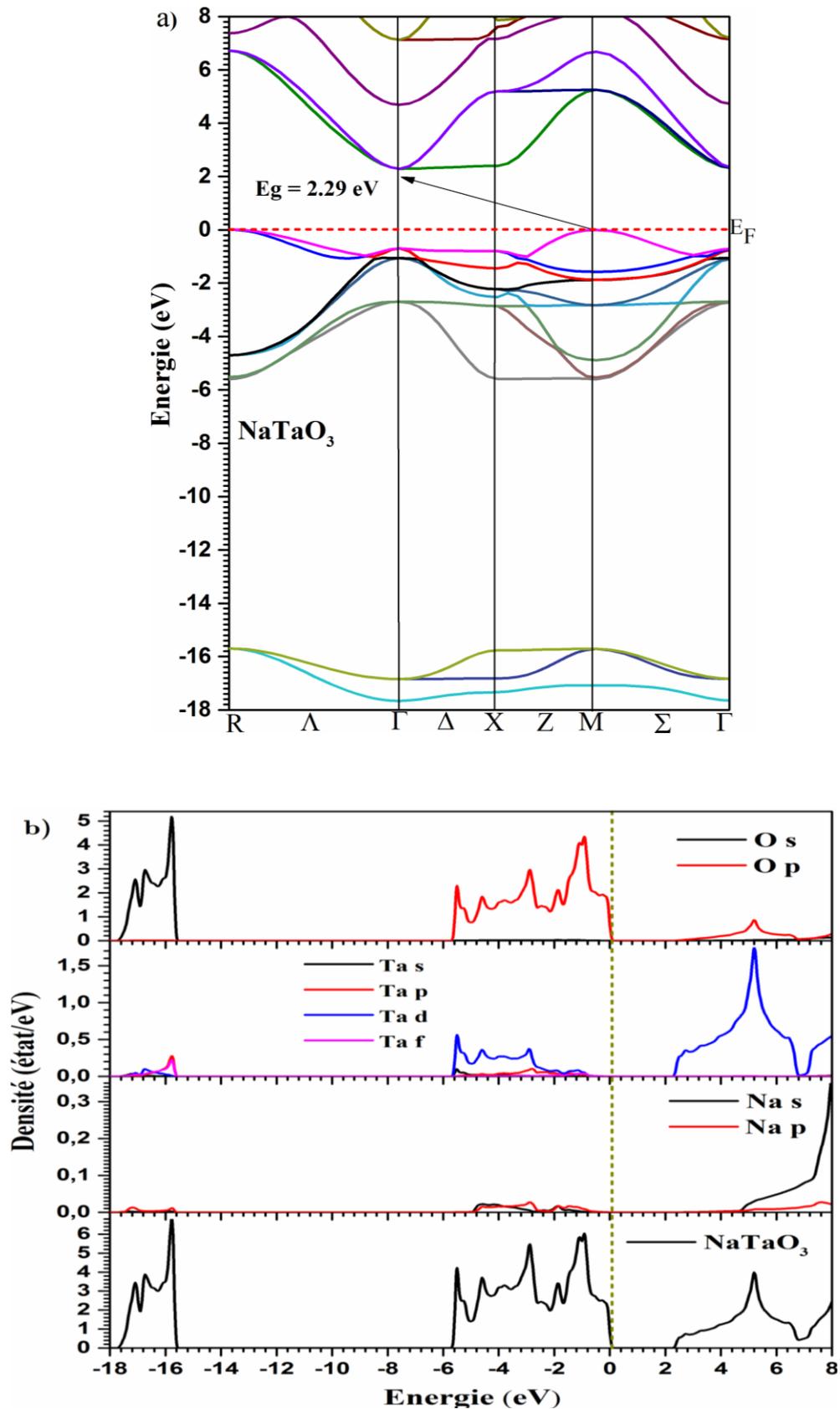


Figure IV.11 : Structure de bande et densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la pérovskite cubique NaTaO₃ calculer par l'approximation GGA-PBEsol.

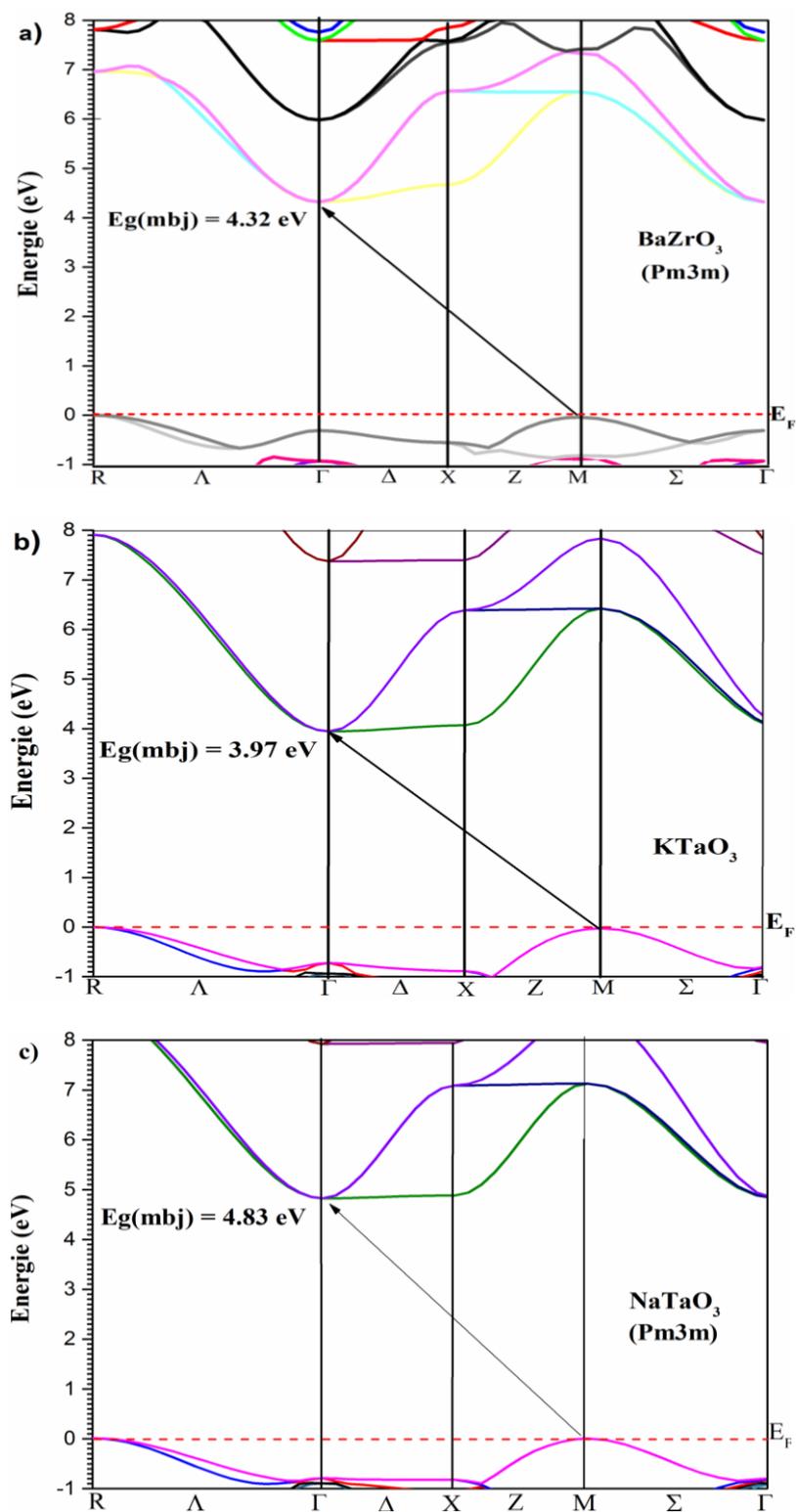


Figure IV.12 : Structure de bande des pérovskites cubique BaZrO₃, NaTaO₃ et KTaO₃ calculer par l'approximation mBJ.

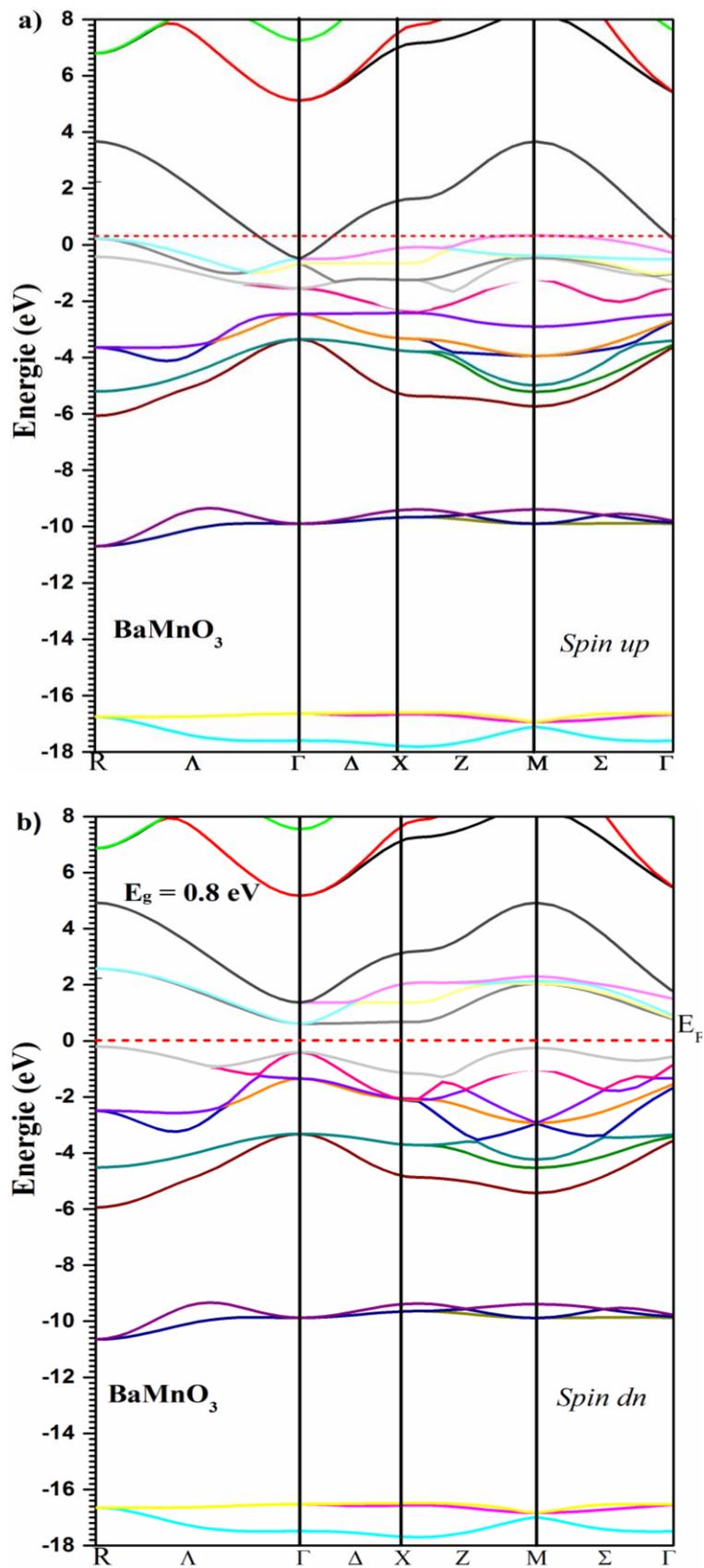


Figure IV.13 : Structure de bande de spin majoritaire et minoritaire de la pérovskite cubique BaMnO_3 calculer par l'approximation GGA-PBE.

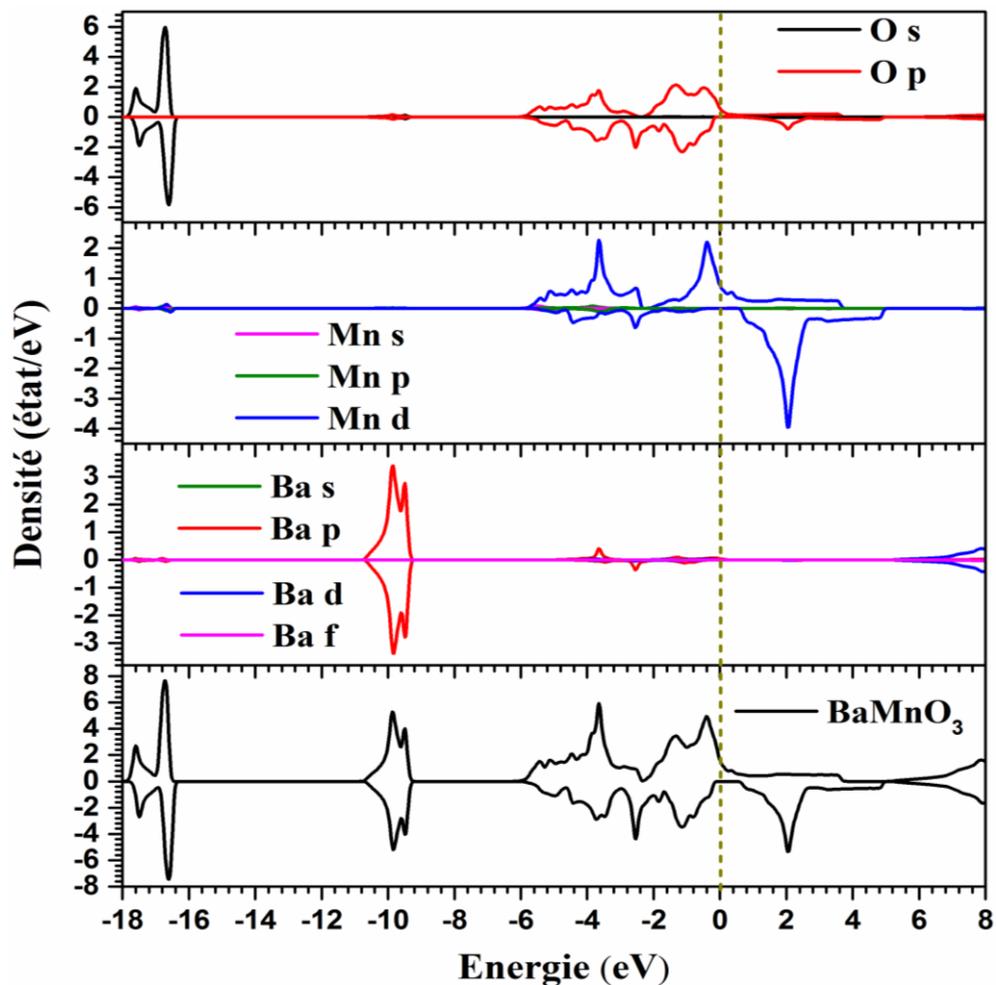


Figure IV.14 : La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de spin majoritaire et minoritaire de la pérovskite cubique BaMnO₃ calculer par l'approximation GGA-PBE.

IV.2.2 Etude des propriétés optiques

Résultats et discussion

Les propriétés optiques d'un matériau sont généralement d'écrites par certains paramètres physiques tels que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la conductivité optique,... etc. Tous ces paramètres optiques peuvent être théoriquement calculés à partir de la fonction diélectrique complexe dépendant de la fréquence et qui est utilisé pour décrire la réponse linéaire du système aux rayonnements électromagnétiques, qui se rapporte à l'interaction des photons et des électrons. Cette fonction diélectrique est définie sous la forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1)$$

Pour représenter les propriétés optiques, on a été utilisé une grille de $14 \times 14 \times 14$ points k dans la première zone de Brillouin correspondant à 120 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin (*IBZ*). L'énergie d'échange et de corrélation est déterminée en utilisant l'approximation GGA-PBEsol pour les matériaux BaZrO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3 . Pour BaMnO_3 , on a utilisé l'approximation GGA-PBE. Nous avons calculé les parties réel $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ du tenseur diélectrique, les spectres des coefficients d'absorption et les indices de réfraction $n(\omega)$ sur un large intervalle d'énergie jusqu'à 45 eV.

L'évolution de la fonction diélectrique réelle et imaginaire, du coefficient d'absorption et l'indice de réfraction sont schématisé sur les figures [IV.15](#) et [IV.16](#), où nous pouvons remarquer que ces quatre matériaux montrent une isotropie entre les deux directions reflétées par le comportement de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ du tenseur diélectrique pour la structure cubique :

$$\varepsilon_i^{xx}(\omega) = \varepsilon_i^{yy}(\omega) = \varepsilon_i^{\parallel}(0) = \varepsilon_i^{zz}(\omega) = \varepsilon_i^{\perp}(0). \quad (2)$$

L'analyse de la région [0, 45] de ces composés nous permet de constater que :

Les constants diélectriques statiques $\varepsilon_1(0)$ trouvées est de 5.0, 4.76 et 4.6 (eV)⁻¹ pour BaZrO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3 , respectivement.

Les indices de réfraction statique $n(0)$ pour BaZrO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3 égale à 2.24, 2.18, 2.14, respectivement.

La connaissance de l'indice de réfraction de chaque matériau $n(\omega)$ est essentielle pour son utilisation comme dispositifs photoniques et optiques, guides d'ondes, cellules solaires et détecteurs. Aux énergies 4.36, 3.26 et 3.18 eV, ces indices atteignent leurs maximums $n_{max}(\omega)$ de 2.82, 2.77 et 2.42 pour BaZrO₃, KTaO₃ et NaTaO₃, respectivement. À ces énergies citées précédemment, la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ montrent des pics principaux d'amplitude 7.65 pour BaZrO₃, 7.5 pour KTO et $7.41 (\text{eV})^{-1}$ pour NaTaO₃.

Pour BaMnO₃ et à la fréquence nulle, le constant diélectrique statique coïncide avec la fonction diélectrique maximale ($\epsilon_1^{max}(\omega)$) avec une valeur égale à $20.57 (\text{eV})^{-1}$ et le maximum de l'indice de réfraction enregistre la valeur de 4.55 à la même énergie zéro du photon à l'état d'équilibre.

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est liée directement aux transferts d'électrons dans la structure électronique, en se basant sur la structure de bande, on peut noter que :

- BaZrO₃ présente trois pics A₁ (6.27 eV), A₂ (8 eV) et A₃ (9.5 eV), le principal pic A₁ est associés à la transition des états O 2p de la BV vers les états Zr 3d de la bande de conduction, le pic A₂ et A₃ correspondents aux transitions des états O 2p de la BV vers les états Ba 4d de BC.
- BaMnO₃ présente trois pics A₁(0.62 eV), A₂(2.72 eV) et A₃(5.5 eV) qui sont associés à la transition des états O 2p et Mn 3d de la BV vers les états Mn 3d de BC.
- Les pics A₁ (3.65 eV) et A₂ (6 eV) de KTaO₃ et les pics A₁ (3.67 eV) et A₂ (6.42 eV) de NaTaO₃ présentent la transition des états O 2p de la BV vers les états Ta 5d.
- La région, ou elle est caractérisée par la présence des pics B(19 eV), B(8.96 eV) et B(9.4 eV) pour BaZrO₃, BMO et KTaO₃ respectivement, est associés à la transitions des états de site B tel que Ba 5p pour BaZrO₃ et BMO et les états K 5p pour KTaO₃ vers la bande de conduction. En remarque bien que le pic B(10 eV) de NaTaO₃ est associé à la transition des états O 2p de la bande de valence vers les états Na s, p de BC.
- Les pics C sont associés aux transmissions des excitations électroniques profondes des atomes de site A et de site B et les électrons de l'oxygène vers la BC.

L'absorption des photons est à l'origine de la transition optique interbande. D'après les figures [IV.15](#) et [IV.16](#), nous remarquons que l'absorption commence à partir aux énergies 3.02, 0.08, 2.38 et 2.48 eV. La région d'absorption se compose de différents pics spectraux et chaque pic correspond à une conduction maximale et à une dispersion minimale, c'est-à-dire à une valeur minimale de $\varepsilon_1(\omega)$ et par fois négative inférieur à zéro. L'absorption maximale $\alpha_{max}(\omega)$ se situe à 19, 19.5, 22.24 et 39 eV pour BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃ respectivement. Les valeurs minimales, $\varepsilon_1^{min}(\omega)$, sont notées sur le tableau [IV.8](#).

Pour qu'on puisse faire une comparaison des gaps optique avec les gaps expérimentaux et théoriques existant dans la littérature, on a tracé les courbes des coefficients d'absorption optique dans un intervalle à faibles fréquences, comme il est montré dans les figures [IV.17](#) et [IV.18](#). Il est intéressant de noter que le gap optique correspond au seuil de transition direct entre le maximum de la BV et le minimum de la BC et puisque les gaps de nos matériaux sont indirect, alors les énergies de ces gaps permet aux électrons d'être excités dans les états inoccupés indirectement entre le maximum de la BV au point M et le minimum de la BC au point Γ . Comme prévu, on peut voir sur ces figures que les seuils du premier point critique sont estimés à environ 3.85, 0.20, 2.8 eV et 3 eV pour BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃, respectivement, ces valeurs sont généralement plus grand que le gap électronique indirect calculé par GGA-PBEsol et sous-estimé par rapport aux gaps expérimentaux mentionnées sur le tableau [IV.7](#).

La valeur de ces gaps signifie que ces composés commencent à absorber les rayonnements à la longueur d'onde supérieure à 322 nm, 6212 nm, 443 nm, 414 nm pour BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃ respectivement. BaMnO₃ absorbe dans l'infrarouge, BaZrO₃ absorbe dans la gamme des énergies ultraviolettes tandis que les composés KTaO₃ et NaTaO₃ absorbent dans le visible.

Le tableau [IV.9](#) résumant les valeurs de différents pics spectraux de la fonction diélectrique imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, les valeurs minimales et maximales de la fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$, le constant diélectrique $\varepsilon_1(0)$, les coefficients d'absorption maximale $\alpha_{max}(\omega)$ et les indices de réfraction maximale $n_{max}(\omega)$ et statique $n(0)$. En l'absence des données expérimentales et théoriques sur les constantes diélectrique, les coefficients et des propriétés optiques, aucun commentaire ne peut être attribué à la précision de nos résultats.

Table IV.9 : La fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, en $(\text{eV})^{-1}$, les spectres des coefficients d'absorption (α , en $10^5/\text{cm}$), les indices de réfraction et les gaps optique pour les pérovskites cubiques BaZrO_3 , BaMnO_3 , NaTaO_3 et KTaO_3 .

Paramètres	BaZrO_3	BaMnO_3	KTaO_3	NaTaO_3
$\varepsilon_1(0)$	5	20.57	4.76	4.6
$\varepsilon_1^{max}(\omega)$	7.65 à 4.36 eV	20.57 à 0 eV	7.5 à 3.26 eV	7.41 à 3.18 eV
$n(0)$	2.24	4.55	2.18	2.14
$n_{max}(\omega)$	2.82 à 4.36 eV	4.55 à 0 eV	2.77 à 3.26 eV	2.42 à 3.18 eV
$\varepsilon_1^{min}(\omega)$	-1.46 à 19 eV	-1.64 à 19.5eV	-1.44 à 22.2 eV	0.2 à 39 eV
$\alpha_{max}(\omega)$	29.92 à 19 eV	31.25 à 19.5eV	33 à 22.2 eV	34.48 à 39 eV
$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2(\omega)$	0.4 à 26.5eV	0.3 à 30eV	0.28 à 27eV	0.3 046 eV
position des pics	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pic } A_1 \text{ } 6.27 \\ \text{pic } A_2 \text{ } 8 \\ \text{pic } A_3 \text{ } 9.5 \\ \text{pic } B \text{ } 19 \\ \text{pic } C \text{ } 30.64 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pic } A_1 \text{ } 0.62 \\ \text{pic } A_2 \text{ } 2.72 \\ \text{pic } A_3 \text{ } 5.5 \\ \text{pic } B \text{ } 9 \\ \text{pic } C \text{ } 18.5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pic } A_1 \text{ } 3.65 \\ \text{pic } A_2 \text{ } 6 \\ \text{pic } B \text{ } 9.5 \\ \text{pic } C \text{ } 22.2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pic } A_1 \text{ } 3.97 \\ \text{pic } A_2 \text{ } 6.42 \\ \text{pic } B \text{ } 10 \\ \text{pic } C \text{ } 39 \end{array} \right.$
$\varepsilon_2(\omega)$ en eV				
E_g optique	3.85	0.20	2.8	3
E_g ($\Gamma-\Gamma$)	3.34	Métal(up), 1(dn)	2.73	3
E_g (M- Γ)	3.16	Métal(up), .8(dn)	2.13	2.29

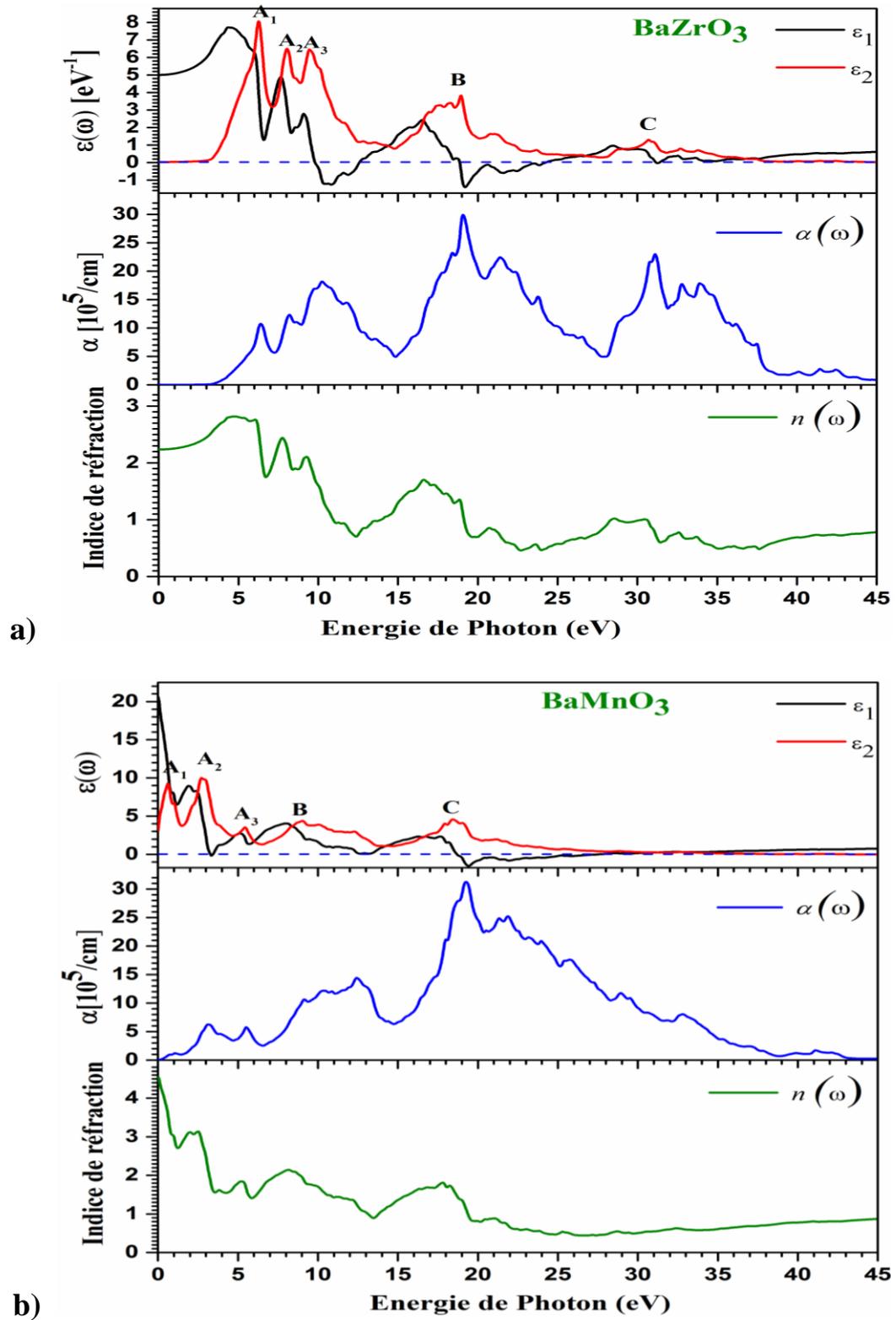


Figure IV.15 : La fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, les spectres des coefficients d'absorption et les indices de réfraction de BaZrO₃ calculer par l'approximation GGA-PBEsol et pour BaMnO₃ calculer par l'approximation GGA-PBE à la structure cubique.

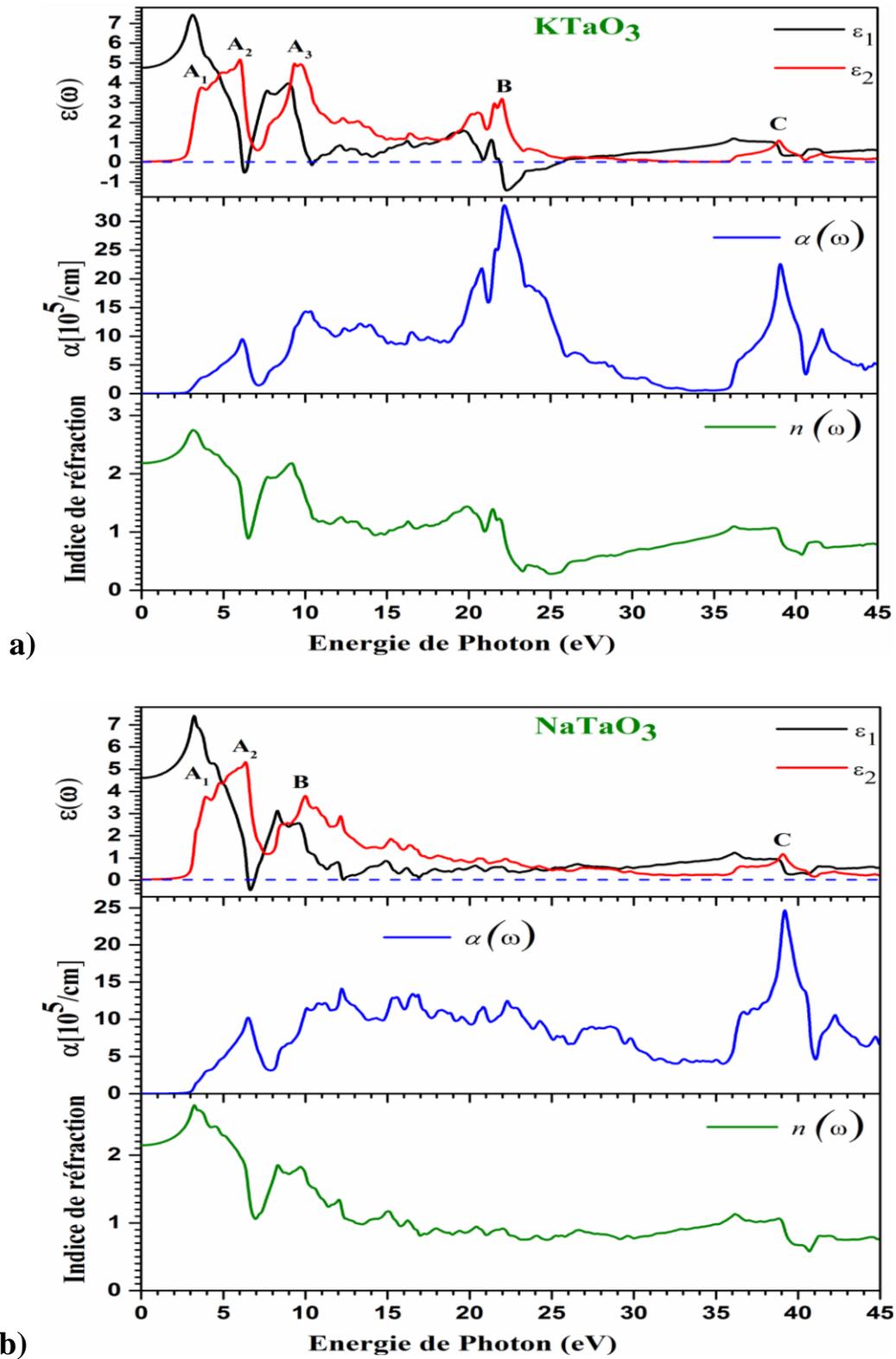


Figure IV.16 : La fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, les spectres des coefficients d'absorption et les indices de réfraction pour les pérovskites cubiques KTaO_3 et NaTaO_3 calculer par l'approximation GGA-PBEsol.

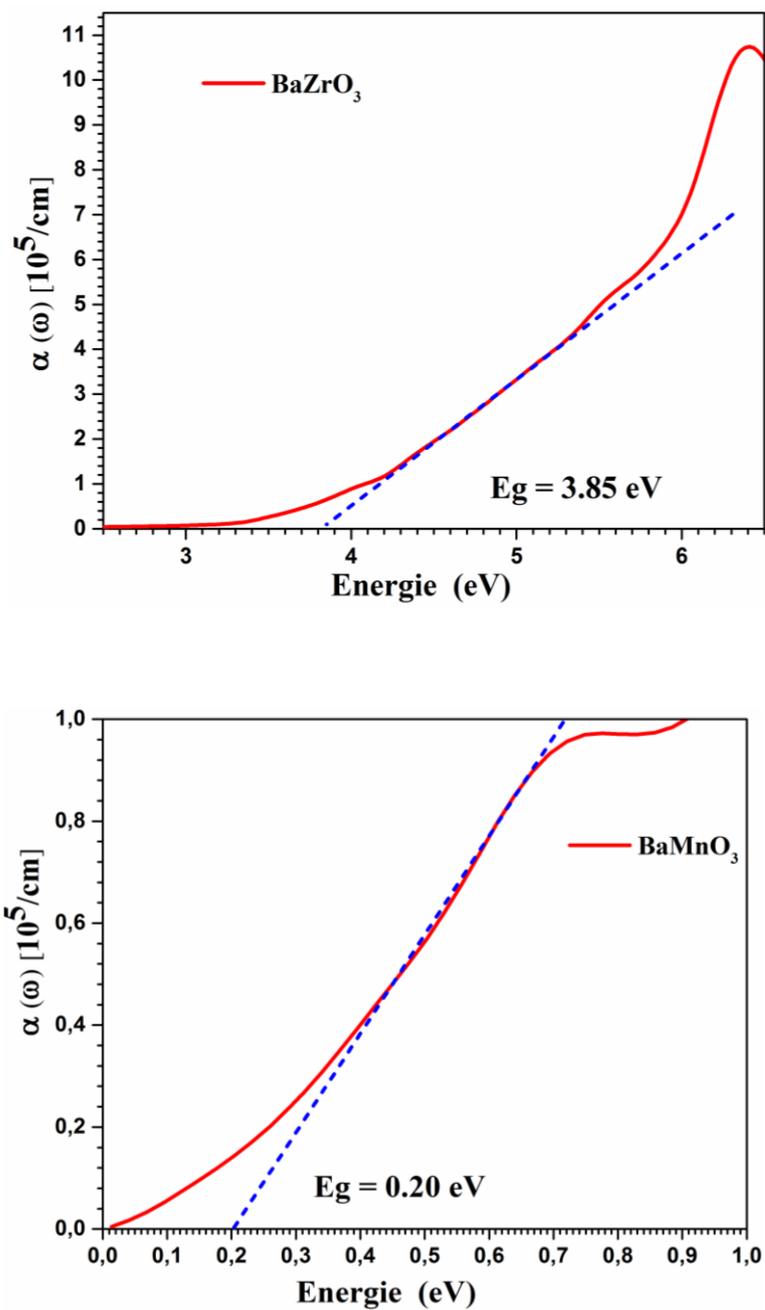


Figure IV.17: Les gaps optiques calculés par GGA-PBESol pour la pérovskite cubique BaZrO₃, et par GGA-PBE pour la pérovskite cubique BaMnO₃.

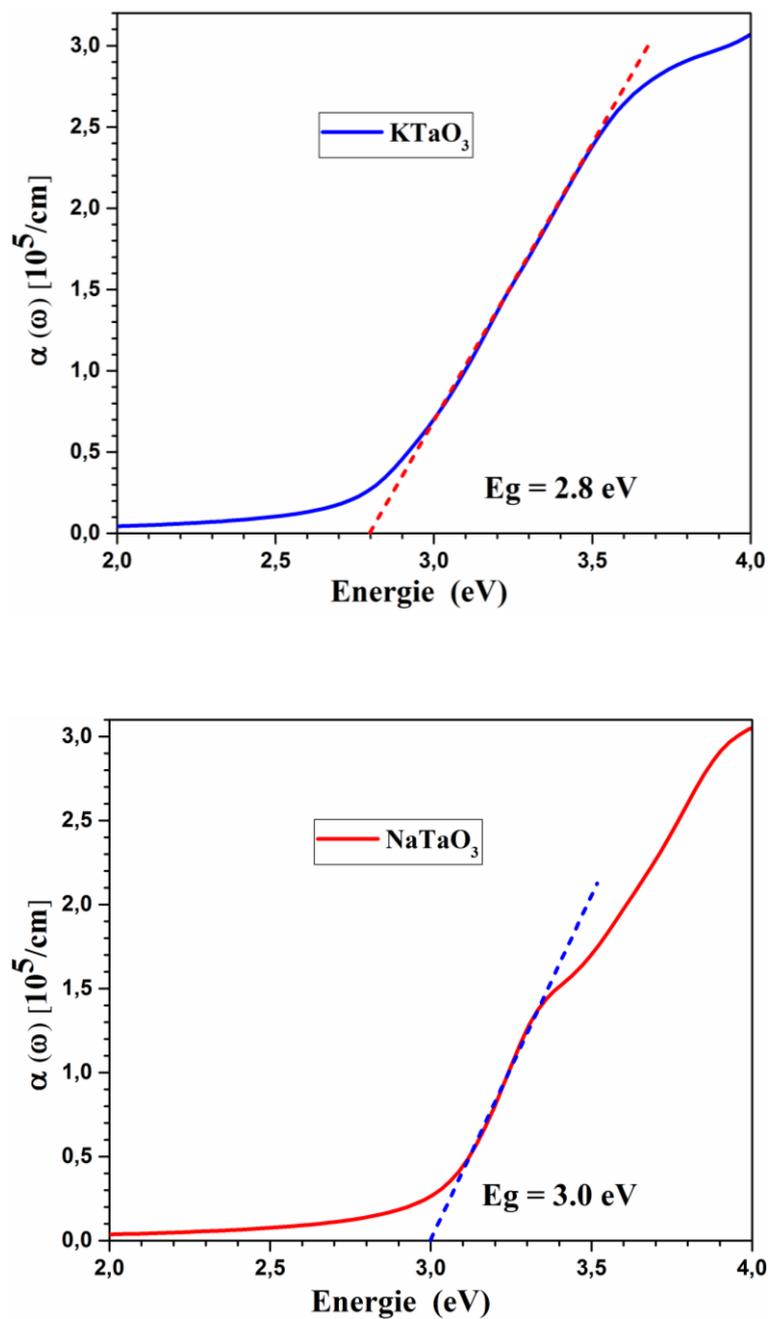


Figure IV.18 : Les gaps optiques calculés par GGA-PBEsol pour les pérovskites cubiques KTaO_3 et NaTaO_3 .

IV.2.3 Conclusion

Du calcul des propriétés électronique des quatre pérovskites nous pouvons conclure que :

- La structure de bande des trois matériaux, présente un gap indirect dans la direction M– Γ , les valeurs des gaps sont égales à 3.16, 2.13 et 2.29 eV calculé par GGA-PBEsol pour BaZrO₃, KTaO₃ et NaTaO₃, respectivement. Ces valeurs sont en accord avec les travaux théoriques et sous-estiment fortement les gaps expérimentaux trouvées dans la littérature. KTaO₃ et NaTaO₃ sont des semi-conducteurs et BaZrO₃ est un semi-conducteur à large gap. Le matériau BaMnO₃ est demi-métal dans la phase cubique, la structure de bande des spins majoritaires montre un comportement métallique, alors que les spins minoritaires montrent un comportement semi-conducteur avec une indirecte bande gap égale à 0.85 eV, dans la direction M– Γ .
- La liaison entre Zr–O et Ta–O est covalence et la liaison entre Ba–O, K–O et Na–O est complètement ionique.
- L’approximation GGA-PBEsol-mBJ augmentent les valeurs des gaps énergétiques. La valeur (4.32 eV) calculée pour BaZrO₃ sous-estime les valeurs expérimentales et la valeur de 4.84 eV calculée pour NaTaO₃ est surestimée par rapport aux valeurs expérimentales.

Les calculs des propriétés optique nous permettrons de conclure que :

- Le calcul des parties réel $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ du tenseur diélectrique des quatre pérovskites cubiques montrent une isotropie.
- Les constants diélectriques statiques $\epsilon_1(0)$ sont égales à 5.0, 4.76 et 4.6 (eV)⁻¹ pour BaZrO₃, KTaO₃ et NaTaO₃, respectivement.
- Aux énergies 4.36, 3.26 et 3.18 eV, les composés BaZrO₃, KTaO₃ et NaTaO₃ montrent des pics principaux d’amplitudes 7.65, 7.5 et 7.41 de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ et atteignent le maximum des indices de réfraction ($n_{max}(\omega)$) de 2.82, 2.77 et 2.42 respectivement. Les indices de réfraction statique $n(0)$ pour BaZrO₃, KTaO₃ et NaTaO₃ égale à 2.24, 2.18, 2.14, respectivement. Pour BaMnO₃ et à la fréquence nulle, le constant diélectrique statique coïncide avec la fonction diélectrique maximale ($\epsilon_1^{max}(\omega)$) avec une valeur égale à 20.57 (eV)⁻¹ et le maximum de l’indice de réfraction enregistre la valeur de 4.55 à la même énergie zéro du photon à l’état d’équilibre.

- Les seuils de transition optique direct entre la BV et la BC au point Γ sont estimés environ 3.85 eV, 0.20 eV, 2.8 eV et 3 eV pour BaZrO_3 , BaMnO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3 , respectivement. La valeur de ces gaps signifie que ces composés commencent à absorber les rayonnements à la longueur d'onde inférieure à 335 nm, 5647.3 nm, 460 nm, 428 nm pour BaZrO_3 , BaMnO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3 , respectivement. BaZrO_3 absorbe dans l'ultraviolettes, BaMnO_3 absorbe dans l'infrarouges et KTaO_3 et NaTaO_3 absorbent dans le visible.

IV.2.4 Référence

- [1] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [2] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rerat, A.H. Rashek, N.Iles, B. Bouhafs, *Solid State Communications* 136, 120–125 (2005).
- [3] Leyla Safaie Kouchaksaraie. *International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering* .Vol 5, No:11, (2011).
- [4] N. Iles, A. Kellou, K. Driss Khodja, B. Amrani, F. Lemoigno, D. Bourbie, H. Aourag. *Computational Materials Science* 39, 896–902 (2007).
- [5] L. Cavalcante, J. Sczancoski, V. Longo, F. De Vicente, J. Sambrano, A. de Figueiredo, C. Dalmaschio, M. Li, J. Varela, and E. Longo. *Optics Communications*, 281:3715–3720 (2008).
- [6] J. Robertson, *Journal of Vacuum Science and Technology B* 18, 1785–1791(2000).
- [7] H. Bouafia, S. Hiadsi, B. Abidri, A. Akriche, L. Ghalouci, B. Sahli. *Computational Materials Science* 75, 1–8 (2013).
- [8] Huihui Wang, Feng Wu, and Hong Jiang. *J. Phys. Chem. C*, 115, 16180–16186 (2011).
- [9] H. W Eng, P. W. Barnes, B. M. Auer, P. M Woodward. *J. Solid State Chem* 175, 94 (2003).
- [10] J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li, Z. G Zhang. *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 2269-2272 (2007).
- [11] H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, 105, 4285 (2001).
- [12] S. Teramura, K. Okuoka; H. Tsuneoka, T. Shishido, T. Tanaka, *Appl. Catal. B* 96, 565 (2010).
- [13] U. Hiromoto, T. Sakudo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 38, 183 (1975).
- [14] M. Wiegel, M. H. J. Emond, R. E. Stobbe, G. Blass, *J. Phys. Chem. Solids* 55, 773 (1994).
- [15] Xiang Liu and Karl Sohlberg See. *Computational Materials Science* (2016). DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.06.013. <https://www.researchgate.net/publication/305848042>
- [16] E.A. Davis, N.F. Mott, *Philo. Mag.* 22, 903-922 (1970).
- [17] Noura Hamdad. *Physica B* 406, 1194–1203 (2011).

Partie 3

Etude des propriétés thermoélectriques des pérovskites cubiques ABO_3 ($BaZrO_3$, $BaMnO_3$, $KTaO_3$ et $NaTaO_3$)

IV.3 Etude des propriétés thermoélectriques

Introduction

La thermoélectricité est l'un des phénomènes les plus anciens observés dans les semi-conducteurs, avec la découverte des divers effets thermoélectriques remontant au début du 19^e siècle. Ces effets se manifestent comme l'apparition d'une tension dans un circuit composé de deux conducteurs différents du fait d'une différence de température (effet Seebeck), ou comme l'absorption et l'évolution de la chaleur à la jonction de deux matériaux différents sous excitation de courant électrique (effet Peltier). Ces effets peuvent être utilisés dans les dispositifs pour deux types d'appareils à semi-conducteurs [1, 2] :

- Réfrigérateurs à semi-conducteurs, où la chaleur à l'intérieur du réfrigérateur est éliminée en faisant passer un courant à travers les murs. Habituellement, on veut refroidir en dessous de la température ambiante. Des matériaux thermoélectriques sont nécessaires qui fonctionnent à la température ambiante ou en dessous.
- Production d'électricité à partir de la chaleur perdue : génération d'électricité à partir du flux de chaleur. Généralement le flux de chaleur provient d'une source chaude supérieure à la température ambiante. Des matériaux thermoélectriques sont nécessaires qui fonctionnent au-dessus de la température ambiante.

Dans cette partie on présente les calculs des propriétés thermoélectriques qui comprennent la dépendance de l'efficacité de conversion énergétique des quatre principaux paramètres thermoélectriques, c.-à-d. conductivité électrique et thermique, coefficient de Seebeck, facteur de mérite et facteur de puissance.

IV.3.1 Coefficient de Seebeck

Les dispositifs thermoélectriques ont généralement de grands courants et de petites tensions. Par conséquent, ils fonctionnent en série. Le dispositif de base est appelé un couple p-n, comme le montre la figure IV.19, fonctionnant comme un réfrigérateur. Lorsque les deux bornes d'un matériau dopé p et n sont soumis à une différence de température ΔT , les porteurs de charges du côté chaud se déplacent vers le côté froid pour revenir vers un état d'équilibre, ce déplacement induit une différence de potentiel ΔV et permettant de générer un courant de diffusion i dans le circuit extérieur branché aux bornes du thermo-générateur et qui peut être

observé par un ampèremètre (Effet Seebeck) [3]. Le coefficient Seebeck est défini à une température T par :

$$S = \nabla V / \nabla T, \text{ dans la limite } \nabla T = (T_c - T_f) \rightarrow 0. \quad (1)$$

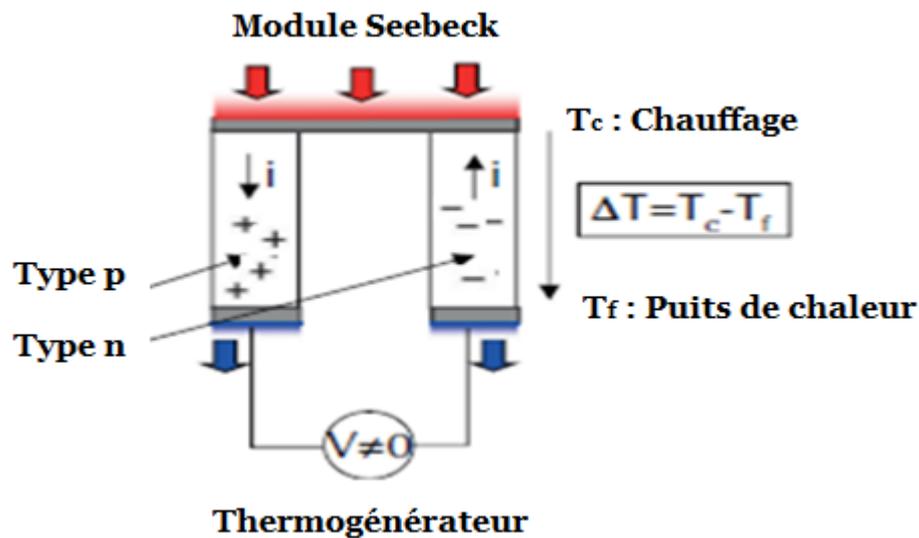


Figure VI.19 : Module thermoélectrique en mode Seebeck.

IV.3.2 Le facteur de mérite et le facteur de Puissance

Afin d'évaluer la performance thermoélectrique pour chaque matériau inclus dans le module, les scientifiques utilisent une grandeur appelée facteur de mérite [4]. Ainsi, Z permet de classer l'aptitude des matériaux à convertir un flux de chaleur en électricité. Ce facteur de mérite Z [K^{-1}] est souvent remplacé par le terme sans dimension ZT , qui permet de caractériser l'efficacité du matériau :

$$ZT = S^2 T / \rho \kappa = S^2 \sigma T / \kappa \quad (2)$$

avec σ : la conductivité électrique ($\sigma = \frac{1}{\rho}$, ρ : la résistivité électrique) et κ : la conductivité thermique (κ [$W/m.K.s$]).

Un bon matériau thermoélectrique doit avoir un fort coefficient Seebeck (S), une faible conductivité thermique et une faible résistivité électrique (ρ) [5, 6]. Ces trois paramètres interdépendants sont utilisés pour déterminer la qualité du matériau thermoélectrique, Or, il est difficile d'agir sur l'un de ses paramètres sans en compromettre un autre. À cause de ces exigences contradictoires, le facteur de mérite a stagné à une valeur située autour de l'unité pendant des années, et la valeur $ZT \geq 1$ est généralement retenue pour des applications.

A partir de la relation précédente, on définit le facteur de puissance (FP) :

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \cdot \kappa} = \frac{FP}{\kappa} T \quad \text{Où} \quad FP = \frac{S^2}{\rho} \quad (3)$$

Il est exprimé en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$, et également utilisé pour comparer différents matériaux. Il est d'autant meilleur que le gap sera étroit pour les semi-conducteurs [7].

IV.3.3 Les effets de transport dans les ferromagnétiques

Les ferromagnétiques semi-métaux ont attiré des intérêts scientifiques et technologiques en raison de leur potentiel dans les applications spin-tronique [8]. Dans ces composés, seulement un canal de spin contribue aux propriétés de transport si la bande gap de l'autre est grande. Cependant, des contributions de deux canaux sont prévues quand la bande gap devient presque zéro.

Dans les métaux ferromagnétiques, Mott a décrit que se dédoublement de spin (*the spin splitting*) des bandes d'énergie dans les états ferromagnétiques de spin induit le comportement spécifique de transport [9]. Il a donné un modèle pour la conduction électrique dans les métaux de transition ferromagnétiques en considérant les deux courants parallèles indépendants, porté par les électrons de deux directions de spin, que nous appellerons dans la suite spin-up où spin \uparrow pour les spins majoritaires et *spin-dn* où spin \downarrow pour les minoritaires de spin.

Dans le modèle de deux-courant, les événements de dispersion avec la conservation de la direction de spin deviennent plus probables à la basse température c'est-à-dire à la température plus bas que la température de curie (T_c). Au-dessus du T_c , l'application du modèle de deux-courant est limitée par les effets de spin mixte [10] (les effets de *spin mixing*, c'est-à-dire les échanges de quantité de mouvement par renversement de spin).

Selon ce modèle, dans l'absence de n'importe quel processus de spin-renverser (*spin-flip*) que les résistivités de deux canaux de spin sont ajoutées en tant que celle de deux résistances en parallèles. La résistivité isotrope moyenne résultante est donnée par :

$$1/\rho = 1/\rho^\uparrow + 1/\rho^\downarrow \quad (4)$$

Et par conséquent la conductivité totale peut être exprimée comme la somme algébrique de deux conductivités [11] :

$$\sigma = \sigma^\uparrow + \sigma^\downarrow \quad (5)$$

où ρ^\uparrow et ρ^\downarrow sont les résistivités et σ^\uparrow et σ^\downarrow sont les conductivités des canaux de spin-up et spin-dn, respectivement.

Dans le modèle de deux-courant, le coefficient de Seebeck total (S) peut être exprimé comme la moyenne de coefficients de Seebeck de deux canaux de spin pesés par les conductivités correspondantes [12, 13] :

$$S = [\sigma^\uparrow S^\uparrow + \sigma^\downarrow S^\downarrow] / [\sigma^\uparrow + \sigma^\downarrow] \quad (6)$$

où S^\uparrow et S^\downarrow sont les coefficients de Seebeck des canaux de spin-up et spin-dn, respectivement.

La conductivité thermique effective est exprimée comme [14]:

$$k = k^\uparrow + k^\downarrow \quad (7)$$

Le modèle de deux-courant a été appliqué avec succès pour comprendre les propriétés de transport des métaux de transition ferromagnétiques [11, 15, 16] et pour les oxydes de transition antiferromagnétiques [13].

IV.3.4 Résultats et discussion

Nous présentons l'étude théorique des propriétés thermoélectriques des matériaux étudiés en utilisant la théorie de transport de Boltzmann sous l'approximation de constante de temps de relaxation (RTA) [17, 18, 19] pour des porteurs de charges mis en application dans le code de BoltzTrap [20] et Wien2K. L'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par l'approximation de gradient généralisé (GGA-PBEsol) [21] pour les pérovskites cubiques BaZrO₃, KTaO₃ et NaTaO₃ et l'approximation (GGA-PBE) [22] pour la pérovskite cubique ferromagnétique BaMnO₃. Les calculs sont exécutés, on utilisant une grille de (43×43×43) avec 120 k-points spéciaux correspond à 80000 k-points dans la première zone de Brillouin.

a) Les propriétés thermoélectriques en fonction du potentiel chimique

Nous avons utilisé les valeurs de l'énergie de Fermi trouvée dans le calcul de la structure de bande (Chapitre IV.2.1) pour tracer les graphes des propriétés de transport telles que le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électronique (σ/τ) et thermique (κ), le facteur de mérite (ZT) et le facteur de puissance (FP) en fonction du potentiel chimique (μ eV) sous les températures 300, 600 et 800 K. Ces graphes sont montrés sur les figures IV.21, IV.22 pour les pérovskites $BaZrO_3$, $KTaO_3$, et $NaTaO_3$ et sur les figures IV.23 et IV.24, pour le matériau $BaMnO_3$ de spin up et spin dn. Basé sur les résultats trouvés dans le quatrième chapitre qui montre que $BaMnO_3$ est un ferromagnétique demi-métal, on s'intéresse dans la discussion seulement du canal de spin dn, ce canal qui montre le comportement semi-conducteur avec un gap de 0.8 eV contribue aux propriétés de transport.

D'après les schémas présentés dans les figures IV.21 à IV.24, on peut voir que les points critiques du potentiel chimique dans la région de type-p des composés $BaZrO_3$, $KTaO_3$, $NaTaO_3$ et $BaMnO_3$ (spin-dn) sont ~ -2.03 eV, tandis que pour la région de type-n, les points critiques sont ~ 4 eV pour $KTaO_3$ et $NaTaO_3$, 5.23 pour le composé $BaZrO_3$ et 2.03 eV pour le composé $BaMnO_3$ (spin-dn), respectivement.

D'après les figures, on voit que pendant la variation du potentiel chimique, le facteur de puissance de chaque matériau montrent deux pics, leur maximum se situent aux points μ (eV) égal à (-0.18, 3.41), (-0.045, 2.26), (-0.029, 2.38) et (-0.045, 2.26) pour $BaZrO_3$, $KTaO_3$, $NaTaO_3$ et $BaMnO_3$ (spin-dn) respectivement, le premier pic de chaque matériau est situé au voisinage de niveau de Fermi, on remarque aussi que la valeur de ces pics augmente avec l'augmentation de la température.

Entre ces deux pics, les facteurs de mérite ZT de ces matériaux augmentent brusquement jusqu'à atteindre la valeur maximale correspond à l'unité (voir la Fig IV.22.(d)). En faisant varier le potentiel chimique dans cet intervalle, la conductivité électronique et thermique sont réduites à une valeur presque nulle (Fig IV.21.(b et c)) et le coefficient de Seebeck a des changements avec deux pics opposés pour chaque température et chaque matériau, les valeurs positives et négatives de ces deux pics correspondent aux dopages de type-p et de type-n du système, respectivement (Fig IV.21.(a)).

Pour le dopage de type-p, la valeur des pics d'environ 2.9978 mV/K à $\mu = 0.836$ eV, 3.01 mV/K à $\mu = 0.84$ eV, 2.79 mV/K à $\mu = 0.835$ eV et 1.359 mV/K à $\mu = 0.159$ eV pour BZO, KTO, NTO et BMO, respectivement. Alors que pour le dopage de type-n, les pics sont : -2.813 mV/K à 2.413 pour le BZO, -2.836 mV/K à 1.343 eV pour le KTO, -2.865 mV/K à 1.488 pour NTO à environ $\mu = 1.488$ eV et -1.354 mV/K à 0.267 eV pour le BMO-spin dn.

On constate d'après cette interprétation que les effets thermoélectriques combinent les effets électriques et thermiques et, pour améliorer les performances thermoélectriques, il faut optimiser ces deux effets indépendamment, en minimisant la conductivité thermique κ et en maximisant le facteur de puissance FP qui est donné en fonction de conductivité électrique.

Au-delà de ces deux points cités dans le premier paragraphe pour FP, on remarque une diminution rapide du facteur de mérite ZT dues à l'augmentation importante de la conductivité thermique, donc on conclure que ces matériaux ont de bonnes propriétés thermoélectriques dans cette gamme du potentiel chimique.

Des autres remarques qu'on peut observer pour ces quatre matériaux est que l'allure de σ/τ est presque identique pour les températures 300, 600 et 800 K, les valeurs de deux pics du coefficient de Seebeck diminue avec l'augmentation de température et avoir le maximum à 300 K, et pour ce qui concerne la conductivité thermique κ , on observe une augmentation dans ces valeurs avec l'augmentation de température et cela se passe au-delà de deux pics maximal du facteur de puissance.

Les figures IV.23.(a) et IV.24.(a) du canal de spin up du matériau BaMnO₃ montrent que la conductivité électronique et la conductivité thermique ont enregistré des valeurs plus grandes, les facteurs de mérite ZT , de puissance FP et le coefficient de Seebeck montrent des pics avec des maximums très faibles, la valeur rapportée de ZT à 800 K est proche de 0.027 à 0.28 eV. Ces résultats, nous permettent de constater que le métal n'est pas performant pour les propriétés du transport.

La valeur la plus élevée de la conductivité électrique et thermique et les valeurs de pics de facteur de puissance de la région de type-p et de type-n à la température ambiante 300 K et 800 K pour les quatre composés sont rapportés dans le tableau IV.10. À notre connaissance, il n'y a aucun calcul théorique ou expérimental pour la comparaison et on considère ce travail comme la première étude des propriétés thermoélectriques dans cette thèse.

Table IV.10 : Le coefficient de Seebeck (S , en mV/K), la conductivité électronique (σ/τ , en 10^{20} (Ω m s) $^{-1}$), thermique (κ/τ , en 10^{15} (W/m.K.s)), ZT et le facteur de puissance (FP , en 10^{10} (W/m.K 2)) et leurs position (μ , en eV) calculé par GGA-PBEsol pour les pérovskites cubiques BaZrO $_3$, KTaO $_3$ et NaTaO $_3$ et par GGA-PBE pour la pérovskite cubique BaMnO $_3$ à la température ambiante.

Paramètres	BaZrO $_3$	BaMnO $_3$ -dn	KTaO $_3$	NaTaO $_3$
S_{\max} { type p type n	3.00 à 0.824 -2.813 à 2.415	1.359 à 0.159 -1.354 à 0.267	3.00 à 0,822 -2.836 à 1.343	3.00 à 0.85 -2.88 à 1.484
σ/τ { type p type n	6.57 à -2.033 7.05 à 5.23	3.603 à -2.037 4. 50 à 2.035	5,756 à -2.035 7.088 à 4.165	6,517 à -2.034 7.098 à 4.32
κ_e/τ { type p type n	4.72 à -2.033 5.14 à 5.23	2.70 à -2.037 3.30 à 2.035	4.210 à -2.035 5.166 à 4.165	4.77 à -2.34 5.193 à 4.317
ZT	1.00	1.00	1.00	1.00
FP				
800K { pic 1(p) pic 2(n)	1.23 à -0.15 0.66 à 3.40	1.07 à -0.25 0.94 à 0 .67	0.99 à -0.045 0.96 à 2 .27	1.03 à -0.029 1.04 à 2.38
300K { pic 1(p) pic 2(n)	0.21 à -0.15 0.146 à 3.40	0.37 à -0.25 0.36 à 0 .67	0.38 à -0.045 0.24 à 2 .27	0.41 à -0.029 0.33 à 2.38

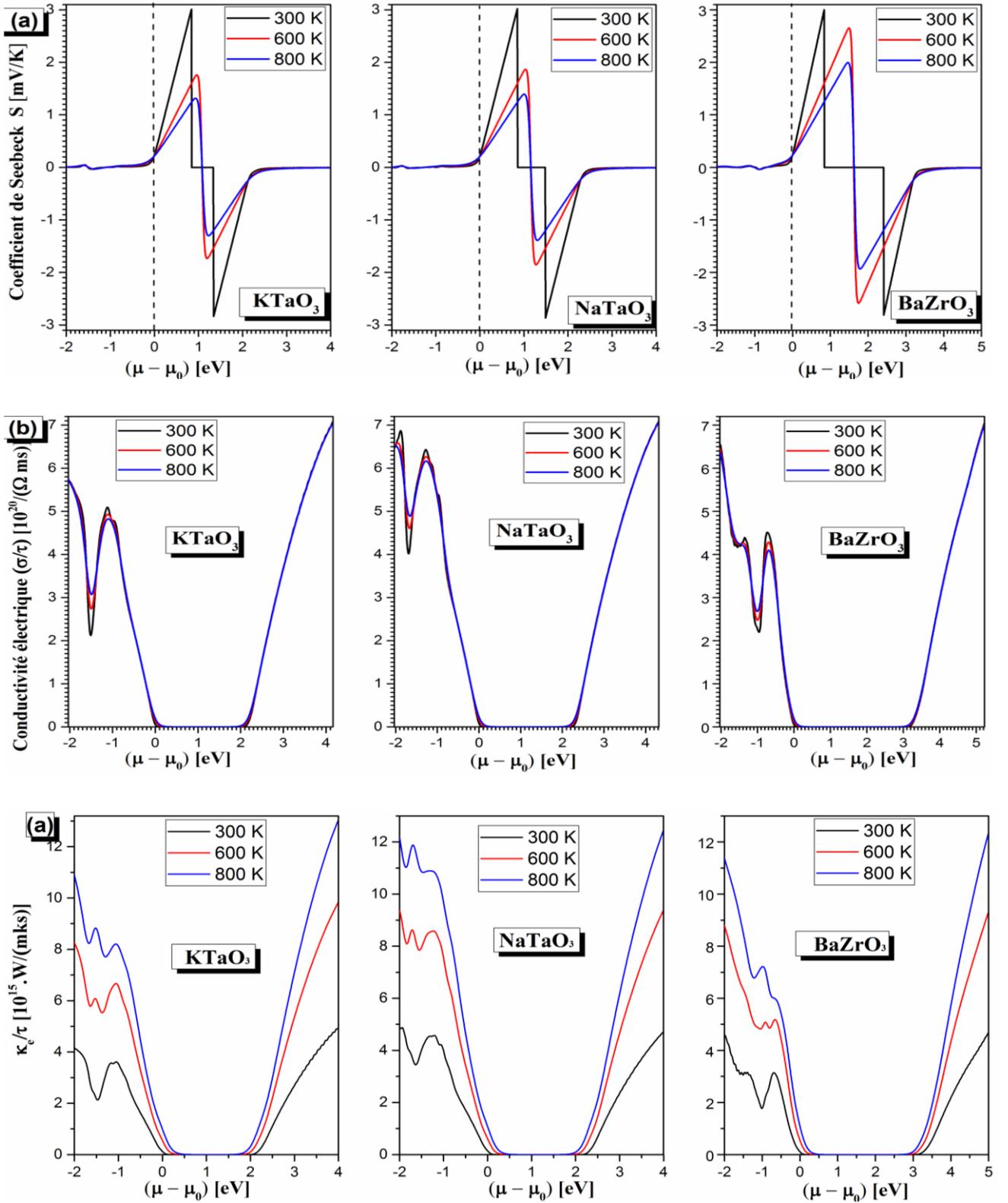


Figure IV.20 : (a) Le coefficient de Seebeck (S), (b) la conductivité électronique (σ/τ) et (c) thermique (κ_e/τ) en fonctions du potentiel chimique à différentes températures pour les pérovskites cubiques KTaO_3 , NaTaO_3 et BaZrO_3 calculé par GGA-PBEsol.

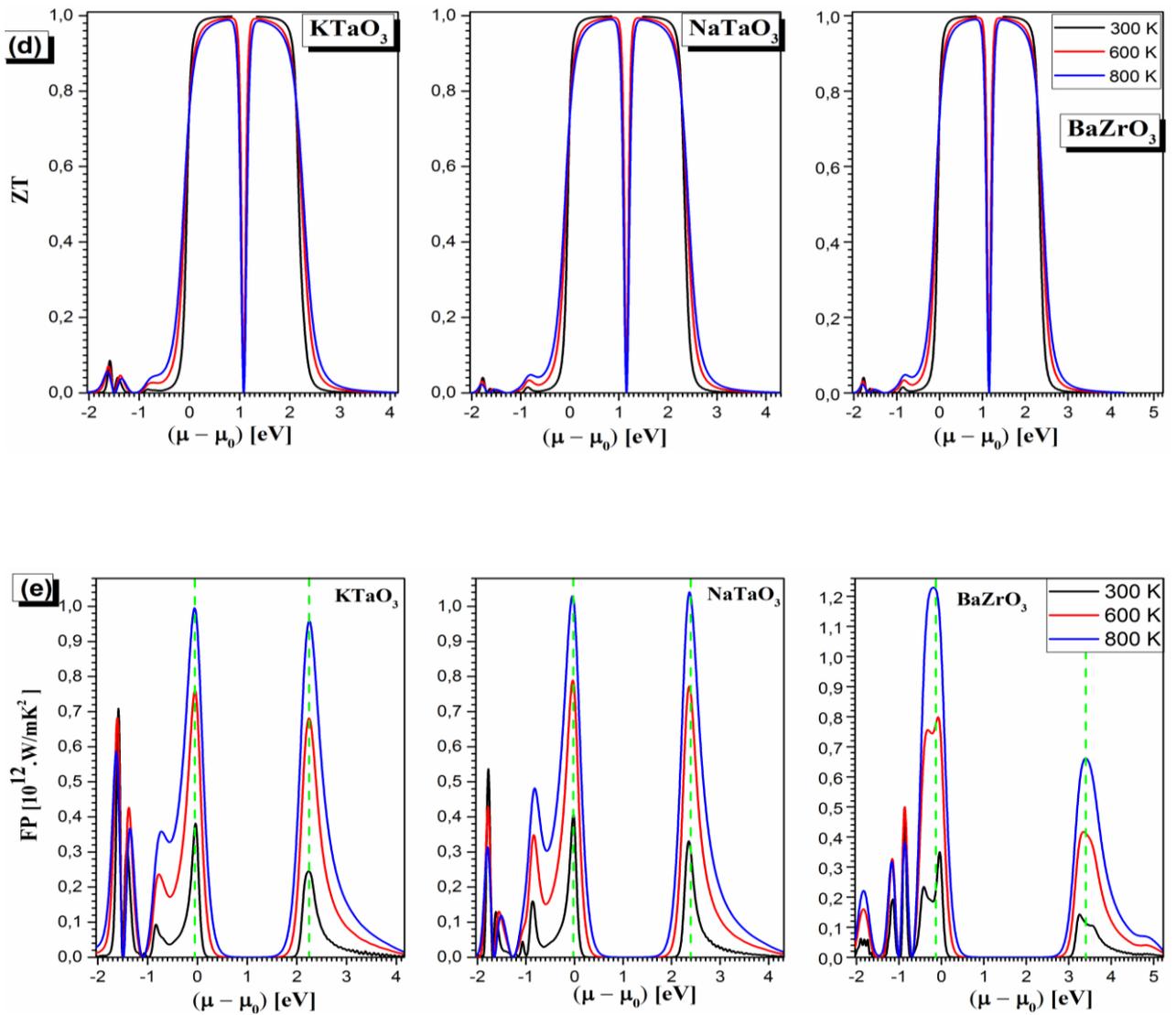


Figure IV.21 : (d) Le facteur de mérite (ZT) et (e) le facteur de puissance (FP) en fonctions du potentiel chimique à différentes températures pour les pérovskites cubiques KTaO_3 , NaTaO_3 et BaZrO_3 calculé par GGA-PBEsol.

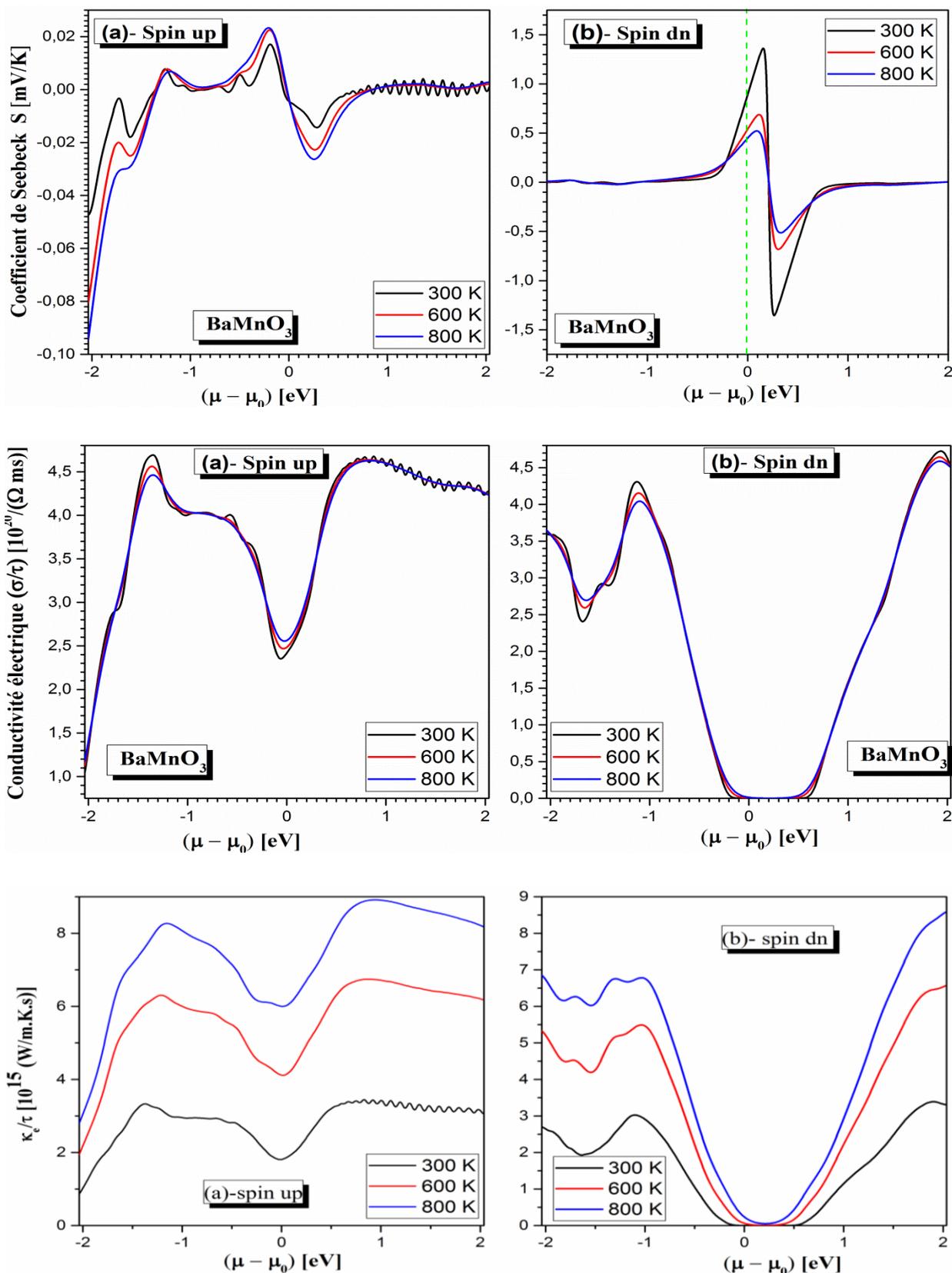


Figure IV.22 : Le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électronique (σ/τ) et thermique (κ_e/τ) en fonctions du potentiel chimique à différentes températures pour la pérovskite cubique BaMnO_3 ((a) spin up et (b) spin dn) calculé par GGA-PBE.

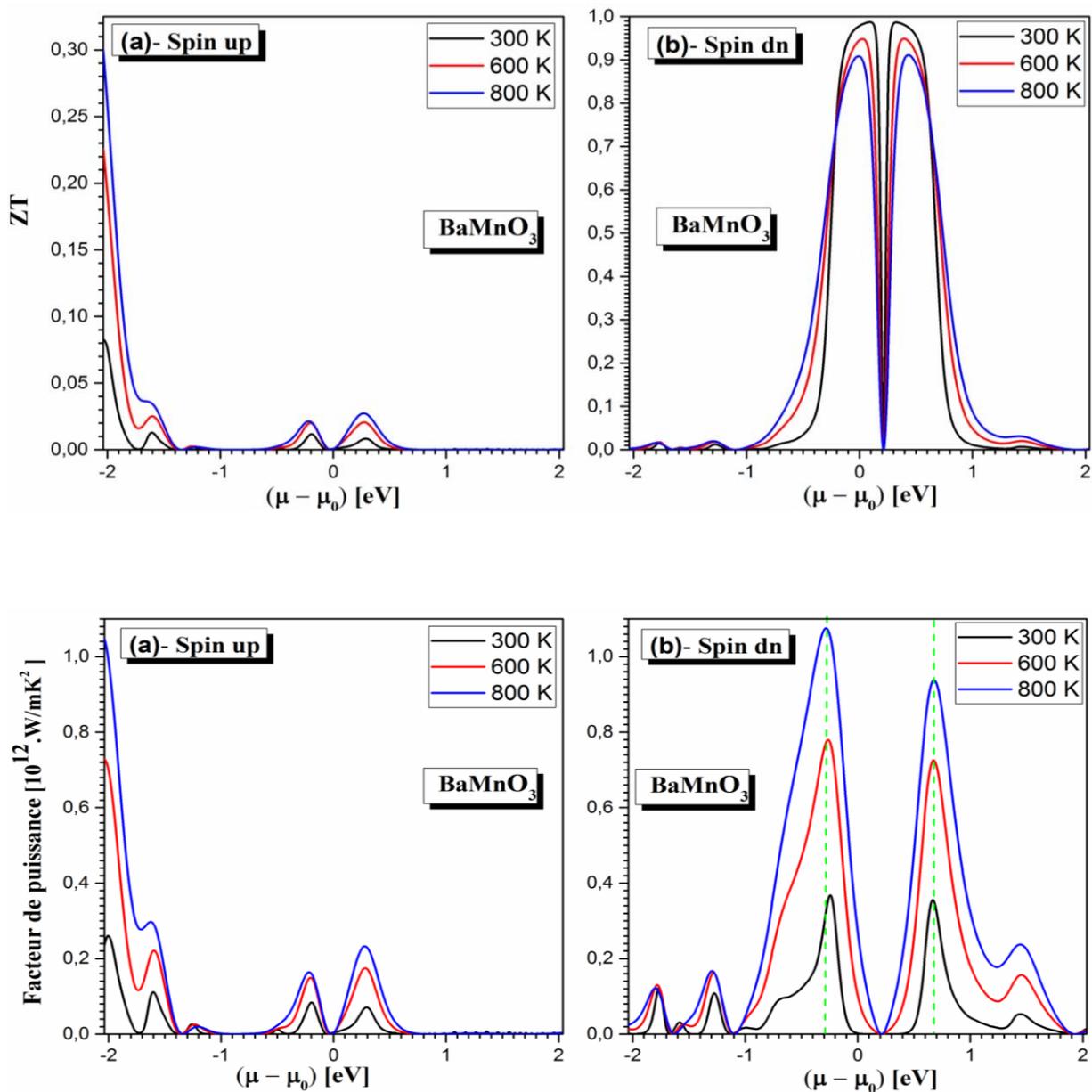


Figure IV.23 : Le facteur de mérite (ZT) et le facteur de puissance (FP) en fonctions du potentiel chimique à différentes températures pour la pérovskite cubique BaMnO₃ ((a) spin up et (b) spin dn) calculé par GGA-PBE.

b) Les propriétés thermoélectriques en fonction de la température

Nous avons étudié les coefficients de transport via la température à l'énergie de Fermi de chacune des pérovskites cubiques BaZrO_3 , KTaO_3 , NaTaO_3 et BaMnO_3 , leurs graphes sont présentés dans les figures IV.25, IV.26, et IV.27.

Le coefficient de Seebeck montré dans la Fig. IV.25. (a) pour les trois premier matériaux, nous montrons que la variation de S avec T n'est pas linéaire, elle diminue avec l'augmentation de la température, ces valeurs maximales à 200 K sont 3 mV/K, 2.55 mV/K et 1.96 mV/K pour BaZrO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3 , respectivement.

Les allures des graphes de variation de σ/τ , κ/τ et FP avec la température présentée dans la Fig. IV.24. (b, c et e) sont similaires, ces paramètres sont nul à 100 K et à partir de 200 K elles commencent à augmenter rapidement pour NaTaO_3 et légèrement pour BaZrO_3 et KTaO_3 .

L'efficacité de ces matériaux dépend de facteur de mérite ZT . La figure Fig. IV.25. (d) montre que ZT est liée inversement à κ/τ ce qui nous permet de dire que la réduction de (κ) joue un rôle essentielle sur l'augmentation de ZT . Il est clair de la figure que les valeurs élevées de ZT à 200 K dus aux conductivités thermiques très basse et les valeurs élevées de Seebeck. Les valeurs calculées de ZT à 200 K pour les composés sont montrées dans le tableau IV.11.

Nous avons étudié également les coefficients de transport via la température du composé BaMnO_3 pour les deux canaux de spin. Le coefficient de Seebeck pour les canaux de spins up, dn et spin total sont présentés dans la Fig. IV.26.(a). La valeur de S pour les spins up est très faible, elle est de l'ordre 6.65 $\mu\text{V/K}$ à 100 K et commence à diminuer avec l'augmentation de température vers la valeur négative -7.11 $\mu\text{V/K}$ à 800 K. La valeur de S_{\uparrow} à la température ambiante est de -1.63 $\mu\text{V/K}$.

Pour le canal de spin-dn, la variation de S avec la température n'est pas linéaire, sa valeur absolue augmente avec la température. La valeur de S_{\downarrow} à la température ambiante est autour de -0.4 mV/K, le signe moins indique que le matériel thermoélectrique est de type- n .

En outre, nous avons tracé la conductivité électrique avec la température pour les deux canaux de spin dans la Fig. IV.26.(b). Pour le canal de spin-up, σ/τ diminue avec l'augmentation de la température qui correspond au comportement métallique et dans le canal de spin-dn, elle augmente avec la température comme dans les semi-conducteurs [27]. Le canal de spin \downarrow donne des conductivités très basses en raison de la valeur basse du DOS à E_F et

la valeur de σ/τ pour les $\text{spin}\downarrow$ à 300 K est environ $4.54 (\Omega \text{ m s})^{-1}$. Ces deux canaux montrent la variation non-linéaire avec la température et ont des courbures dans des directions opposées.

La figure. IV.26.(c) montre le graphe de la conductivité thermique avec la température pour les deux canaux de spin, κ_e/τ augmente linéairement avec la température dans le canal de spin up et à 300 K elle est égale à $3.3 \times 10^{15} \text{ W/mKs}$. Le canal de spin dn augmente non linéaire avec la température comme présenté dans la courbe, sa valeur à la température ambiante est de $0.4 \times 10^{15} \text{ W/m.K.s}$.

Pour le canal de $\text{spin}\downarrow$ et à partir des graphes montrés dans les figures. IV.27.(d et e), on constate que le facteur ZT diminue très faiblement avec la température, il varie de 0.964 à 100K et atteint la valeur 0.897 à 300 K, cette diminution est corrélée par l'augmentation de κ . Et pour FP, on remarque également une remonte du FP qui est du à l'augmentation de S, σ/τ , par contre la variation de FP avec pour les $\text{spin}\uparrow$ sont presque la même valeur linéaire, il varie de la valeur $0.21454 \times 10^{11} \text{ W/m.K}^2$ à 100 K à la valeur $0.22603 \times 10^{11} \text{ W/m.K}^2$ à 800 K.

De la discussion ci-dessus, il est clair que le comportement dépendant de la température globale des coefficients de transport puisse être compris en combinant les contributions des deux canaux. Par conséquent nous avons appliqué le modèle de deux-courant en utilisant les relations exprimer dans les équations (5, 6, 7) pour trouver les valeurs totales du coefficient de Seebeck, de la conductivité électrique et conductivité thermique du système. Le S, σ et κ totales sont présentés dans les Fig. V.26.(a, b, c).

Le graphe de la variation du S avec T nous permettra de dire que S totale varie de la valeur positive, très faible de $6.25 \mu\text{V/K}$ à 100 K qui est presque égale à la valeur de $S\uparrow$ à la même température et diminue jusqu'à la valeur négative de -0.2 mV/K identique à -0.27 mV/K de $S\downarrow$ à 800 K. La variation de $S\uparrow\downarrow$ avec la température utilisant le modèle de deux-courant montre la dépendance non-linéaire avec la température, ce S est $\sim -0.058 \text{ mV/K}$ à la température ambiante. La valeur de σ et κ à la température ambiante atteint $5.3 (\Omega \text{ m s})^{-1}$ et $3.4 \times 10^{15} \text{ W/m.K.s}$ respectivement.

On constate que l'évolution des coefficients de transport via la température du composé BaMnO_3 pour les spins totales des deux canaux pour S, σ et κ et pour ZT et FP pour le canal de $\text{spin}\downarrow$ est similaire à celle des matériaux BaZrO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3 . On ajoute que les allures des courbes de S, σ et κ s'avèrent d'être dans la concordance assez similaire avec les courbes des travaux théorique de Sonu Sharma et autre [23].

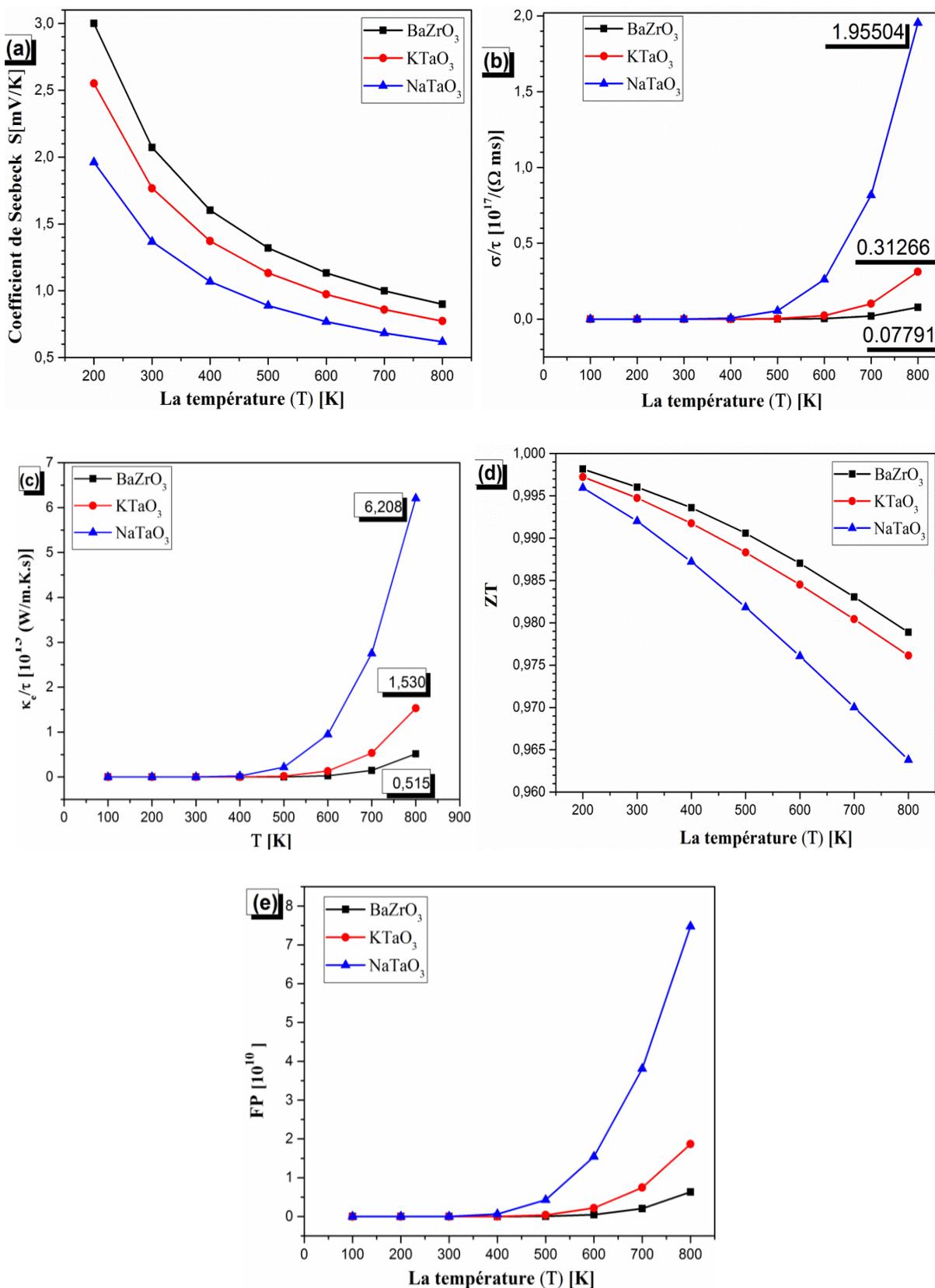


Figure IV.24 : (a) Le coefficient de Seebeck, (b) la conductivité électrique, (c) thermique, (d) ZT et (e) FP en fonctions de la température calculé par GGA-PBEsol à l'énergie de Fermi pour les pérovskites cubiques BaZrO₃, KTaO₃ et NaTaO₃.

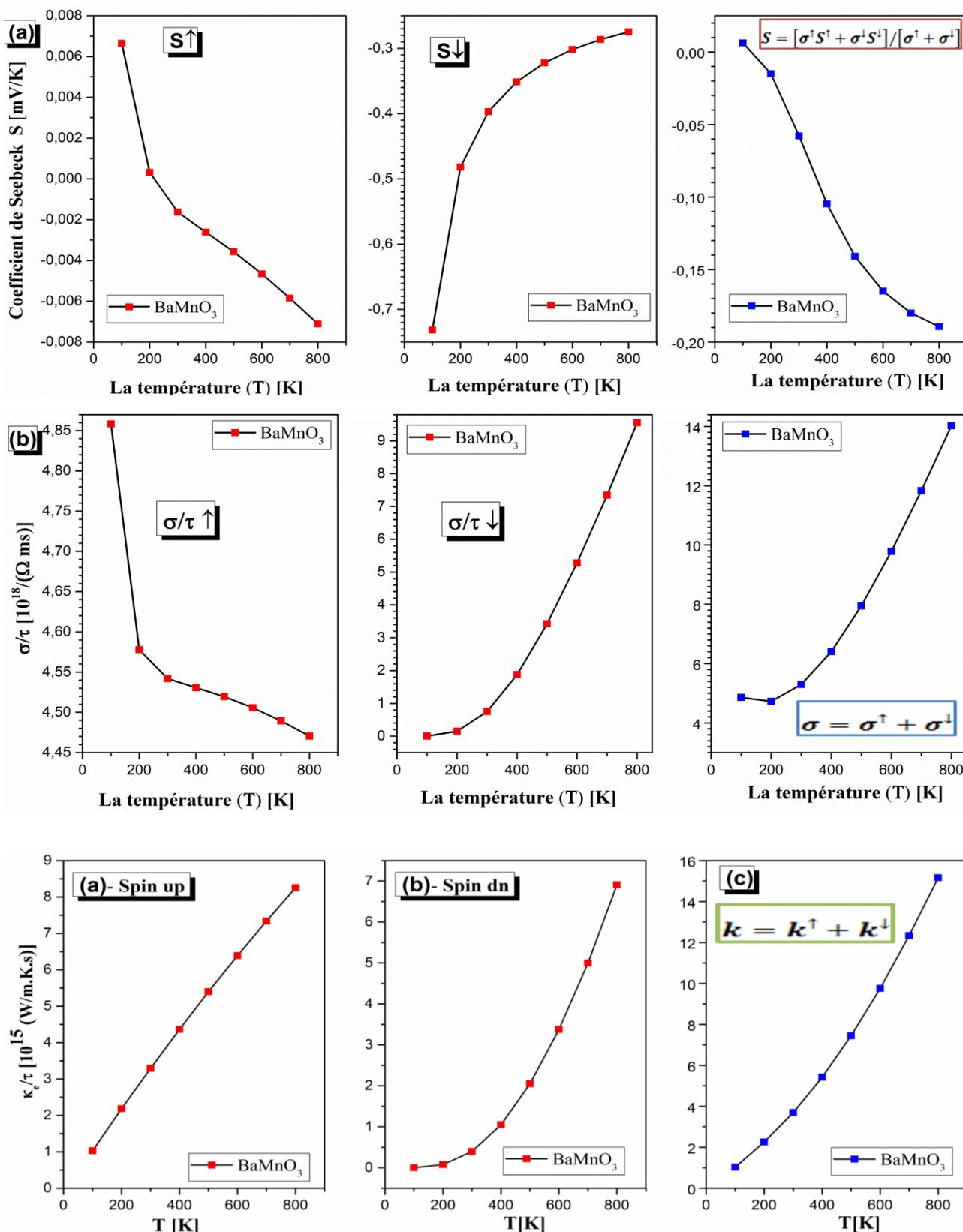


Figure IV.25 : Le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et thermique en fonctions de la température calculé par GGA-PBE à l'énergie de Fermi pour la pérovskite cubique BaMnO₃ pour le spin up, spin dn et spin total.

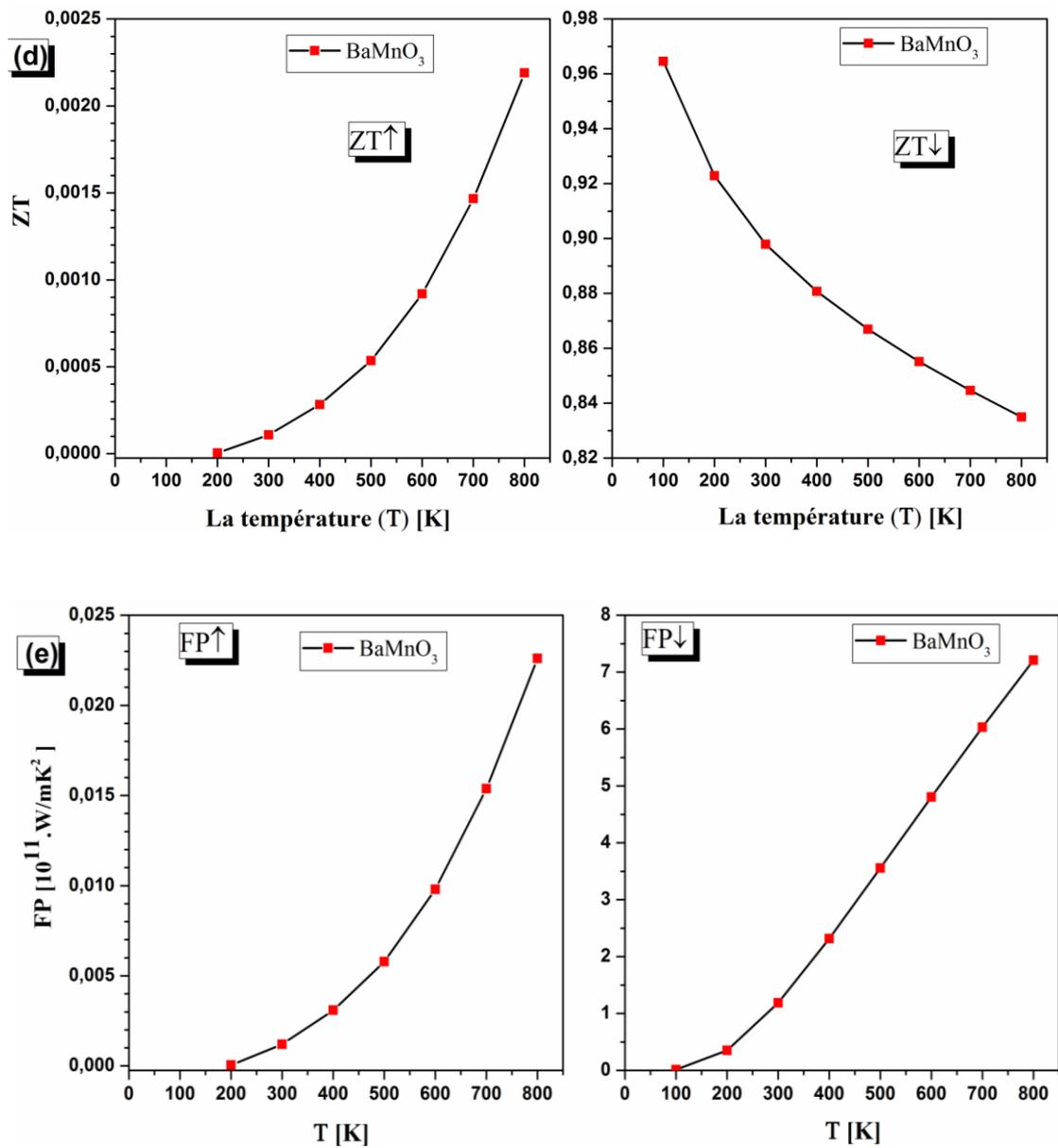


Figure IV.26 : ZT et le facteur de puissance FP en fonctions de la température calculé par GGA-PBE à l'énergie de Fermi pour la pérovskite cubique BaMnO₃ pour le spin up et spin dn.

Table IV.11 : Le coefficient de Seebeck (S , en mV/K), la conductivité électronique (σ/τ , en $10^{17} (\Omega \text{ m s})^{-1}$), thermique (κ , en 10^{15}W/m.K.s), ZT et le facteur de puissance (FP , en 10^{11}W/m.K^2) à l'énergie de Fermi calculé par GGA-PBEsol pour les pérovskites cubiques BaZrO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3 et par GGA-PBE pour la pérovskite cubique BaMnO_3 à 300K.

Paramètres	BaZrO_3	KTaO_3	NaTaO_3	BaMnO_3	
S	2.07193	1.76694	1.36661	spin↑	-0.00163
				spin↓	-0.397
				spin↑↓	-0.058
σ/τ	2.77×10^{-8}	1.075×10^{-6}	1.28×10^{-4}	spin↑	4.542
				spin↓	0.754
				spin↑↓	5.296
κ	3.58×10^{-7}	1.01×10^{-5}	7.22×10^{-4}	spin↑	3.296
				spin↓	0.397
				spin↑↓	3.396
ZT	0.996	0.994	0.992	spin↑	2.8313×10^{-4}
				spin↓	0.8976
FP	1.19×10^{-6}	3.35×10^{-5}	0.0024	spin↑	0.0120
				spin↓	1.1882

IV.3.5 Conclusion

Dans la dernière partie du chapitre IV, nous avons étudié les propriétés du transport telle que le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électronique (σ/τ) et thermique (κ), le facteur de mérite (ZT) et le facteur de puissance (FP) en fonction du potentiel chimique (μ eV) sous les températures 300, 600 et 800 K et les coefficients de transport via la température à l'énergie de Fermi pour les pérovskites BaZrO_3 , KTaO_3 , NaTaO_3 et le matériau BaMnO_3 à doubles canaux de spin.

- ✓ Pendant la variation du potentiel chimique, le facteur de puissance de chaque matériau montre deux pics, et la valeur de ces pics augmente avec l'augmentation de la température. Entre ces deux pics, les facteurs de mérite ZT , atteignent l'unité et la conductivité électronique et thermique sont réduites à une valeur au voisinage de zéro, les coefficients de Seebeck ayant des changements avec deux pics opposés, les valeurs positives et négatives de ces deux pics correspondent aux dopages de type-p et de type-n du système,

respectivement. Les matériaux BaZrO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3 ont de bonnes propriétés thermoélectriques dans cette gamme du potentiel chimique.

- ✓ Le canal de spin dn du matériau BaMnO_3 montre le comportement des semi-conducteurs et le canal de spin up montre le comportement métallique et enregistre des valeurs plus grandes de la conductivité électronique et thermique. Selon les valeurs très faibles des maximums du facteur de mérite ZT, FP et le coefficient de Seebeck, on constate que le métal n'est pas performant pour les propriétés du transport.
- ✓ L'étude des paramètres du transport via les températures pour les matériaux BaZrO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3 conclut que le coefficient de Seebeck pour les matériaux BaZrO_3 , KTaO_3 et NaTaO_3 diminue avec l'augmentation de la température. Les paramètres σ/τ , κ et FP sont nul à 100 K et à partir de 200 K elles commencent à augmenter, les valeurs élevées de ZT à 200 K dus aux conductivités thermiques très basses et les valeurs élevées de Seebeck.
- ✓ L'évolution des coefficients de transport via la température du composé BaMnO_3 pour les spins totale par la combinaison des deux canaux pour S, σ et κ et pour ZT et FP pour le canal de spin \downarrow est similaire à celle des semi-conducteurs.

IV.3.6 Référence

- [1] M. G. Kanatzidis et al. Article "High-performance bulk thermoelectric with all-scale hierarchical architectures", *Nature*, sept 2012.
<http://www.nature.com/nature/journal/v489/n7416/abs/nature11439.html>
- [2] K. Biswas *et al.*, *Nature* 489, 414 (2012).
- [3] Seebeck. T, Evidence of Thermal Current of the Combination Ti-Cu by its Action on Magnetic Needle. *Royal Academy of Science, Berlin (1822-1823)*, p. 265 (1823).
- [4] Tutoriel sur la thermoélectricité sur le site de techno-science, avec une bonne explication du facteur de mérite. <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=3446>.
- [5] E. Altenkirch, *Phis. Z*, 10, 560 (1909).
- [6] E. Altenkirch, *Phis. Z*, 12, 920 (1911).
- [7] T. M. Tritt, M. A. Subramanian, *Mat. Res. Bull* 31, 188 (2006).
- [8] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 46, 668 (2007).
- [9] N.F. Mott, *Adv. Phys.* 13, 325 (1964).
- [10] A. Fert et I. A. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* 21, 1190 (1968), *J. Physique* 32, C1-46 (1971), *J. Phys. F* 6, 849 (1976).
- [11] J.W.F. Dorleijn, *Philips Res. Rep.* 31, 287 (1976).
- [12] H.J. Xiang, D.J. Singh, *Phys. Rev. B* 76, 195111 (2007).
- [13] A.S. Botana, P.M. Botta, C. de la Calle, A. Piñeiro, V. Pardo, D. Baldomir, J.A. Alonso, *Phys. Rev. B* 83, 184420 (2011).
- [14] G.E.W. Bauer, E. Saitoh, B.J. van Wees, *Nat. Mater.* 11, 391 (2012).
- [15] A. Fert, I.A. Campbell, *J. Phys. F, Met. Phys.* 6, 849(1976).
- [16] I.A. Campbell, A. Fert, in: E.P. Wohlfarth (Ed.), *Ferromagnetic Materials*, vol. 3, North-Holland, *New York*, 1982.
- [17] H. Gzyl, *J. Stat. Phys.* 29 617 (1982).
- [18] T.J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J.V. Badding and J.O. Sofo, *Phys. Rev. B.* 68. 125210 (2003).
- [19] G.K.H. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* 128 12140 (2006).
- [20] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, *Computer. Physics. Communications.* 175 67 (2006).
- [21] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 (2008).
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [23] Sonu Sharma, Sudhir K. Pandey, *Physics Letters A* 379, 2357–2361(2015).

Conclusion générale

Conclusions et perspective

AU cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la famille des matériaux pérovskites, toujours dans le souci de trouver des résultats, nous avons essayé de calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et les propriétés du transport à l'aide des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité qui a déjà démontré ses capacités pour traiter les systèmes complexes et cela par la méthode des ondes planes linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW). Les calculs ont été simulés à l'aide du code wien2K. Quatre composés ont été sélectionnés et étudiés en détail, à savoir : le BaZrO₃, le BaMnO₃, le KTaO₃ et le NaTaO₃ dans leur structures cubiques.

D'après les calculs des propriétés de ces matériaux, nous pouvons tirer certaines conclusions :

- Les composés BaZrO₃, KTaO₃, et NaTaO₃ montrent le caractère paramagnétique et BaMnO₃ montre le caractère ferromagnétique.
- L'approximation GGA-PBESol donne de bon résultat qui s'accorde bien avec l'expérience, cela est montrée dans la phase cubique des pérovskites BaZrO₃ et KTaO₃ qui sont stables à la température ambiante, tandis que l'approximation LDA sous-estime le paramètre (a) et GGA-PBE le surestime.
- Nos matériaux sont anisotropes et stable mécaniquement. les matériaux BaZrO₃, BaMnO₃ et KTaO₃ sont fragile et NaTaO₃ montre une nature ductile.
- Les matériaux BaZrO₃, KTaO₃ et NaTaO₃ présentent un gap indirect ($M - \Gamma$), KTaO₃ et NaTaO₃ sont des semi-conducteurs et BaZrO₃ est un semi-conducteur à large gap.
- La pérovskite cubique BaMnO₃ à la configuration ferromagnétique est un demi-métal avec un moment magnétique total par maille égal à $3 \mu_B$, il est considéré comme un très bon candidat pour l'application dans la spin-tronique.
- Les indices de réfraction statique $n(0)$ pour BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃ égale à 2.24, 4.55, 2.18, 2.14, respectivement. La connaissance de ces indices de réfraction est essentielle pour l'utilisation de ces matériaux comme dispositifs photoniques et optiques, guides d'ondes, cellules solaires et détecteurs. Leur constante diélectrique statique à la

fréquence nulle est égal à 5.0, 20.57, 4.76 et 4.6 (eV)⁻¹ pour BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃, respectivement.

- Les valeurs estimés des gaps optique signifie que ces composés commencent à absorber les rayonnements à la longueur d'onde inférieure à 322 nm, 6212 nm, 443 nm, 414 nm pour BaZrO₃, BaMnO₃, KTaO₃ et NaTaO₃, respectivement. BaZrO₃ absorbe dans la gamme des énergies des rayons ultraviolets, BaMnO₃ absorbe les rayonnements infrarouges et KTaO₃ et NaTaO₃ absorbent dans le visible. Ces pérovskites présentent une bonne absorption de la lumière du soleil avec des coefficients d'absorption élevé qui permettent d'augmenter les rendements des cellules photovoltaïques.
- les matériaux BaZrO₃, KTaO₃ et NaTaO₃ sont performant pour les propriétés du transport.
- Le canal de spin dn du matériau BaMnO₃ montre le comportement semi conducteur qui contribue aux propriétés de transport comme les semi-conducteurs et le canal de spin up montre le comportement métallique qui n'est pas performant pour les propriétés du transport.
- Les effets thermoélectriques combinent les effets électriques et thermiques et pour améliorer les performances thermoélectriques, il faut optimiser ces deux effets indépendamment, en minimisant la conductivité thermique κ/τ et en maximisant le facteur de puissance FP qui est donné en fonction de σ/τ .

Ces résultats que nous venons de présenter, nous permettrai de conclure que les matériaux pérovskites de notre étude disposent de propriétés élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques très intéressantes qui leur permettent l'utilisation dans de nombreuses technologies commerciales et dans le domaine de l'électronique, des domaines qui s'adressent plus largement au grand public. Ces pérovskites disposent aussi de propriétés électriques qui pourraient remplacer les semi-conducteurs utilisés dans la lumière électronique et gagner le marché des LED, et en ce qui concerne la commercialisation, la recherche sur les panneaux solaires a montré que ce type de matériaux sont intéressante et sont pleines de promesses dans le domaine des nouvelles technologies, son importance dans notre vie, nous laisse envisager comme perspective de faire des articles sur ces propriétés que nous avons étudié.

Article

Calculs des propriétés structurales, élastiques, et
électroniques du composé $\text{BaZr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ à la structure
tétragonale (P_4/mmm)



Calculations of the Structural, Elastic, Magnetic, and Electronic Properties of the New Compound $\text{BaZr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ with Tetragonal Structure

Fatma Temmar¹ · Abdelkader Boudali¹ · Fatima Driss Khodja¹ · Hayat Moujri² · Abderrahmane Semmeq²

Received: 20 December 2017 / Accepted: 27 January 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

Based on the density functional theory, we have calculated the structural properties of the BaZrO_3 (BZO) cubic structure with *PBE-GGA*, *PBEsol-GGA*, and *LDA* approximations. The equilibrium lattice constant within GGA-PBEsol ($a = 4.1847 \text{ \AA}$) is in very good agreement with the experimental data (Holland and Redfern, *Miner. Mag.* 61: 65, 1997). The calculations of elastic properties of pure and doped BaZrO_3 are calculated with PBEsol-GGA; both BZO and BZM are compressible and show a brittle nature. According to calculated electronic and magnetic properties, it is found that Mn-doped BaZrO_3 system is a half metallic and exhibits a ferromagnetic character. The total magnetic moment of the cell is equal to $3.57 \mu_B$; this value comes from manganese atom (Mn) with a value of $3.176 \mu_B$. The magnetic moments of barium, oxygen, and zirconium atoms are approximately equal to zero.

Keywords Perovskite · BaZrO_3 · Supercell · Wien2k · Elastic constants · Electronic properties · Magnetic moment

1 Introduction

Perovskite oxides comprise a broad family of technologically important materials, which display a wide range of functional properties, such as ferroelectricity, magnetism, piezoelectricity, high-temperature superconductivity, mixed ionic-electronic conductivity, and electro-optic effects [1–3]. This family of compound can be described by the ABO_3 , where A cation is coordinated by 12 oxygen ions and the B cation by 6. BaZrO_3 is a cubic perovskite with space group $Pm\bar{3}m$ (No. 221) that does not follow phase transitions within the range between 4 and 1600 K [4]. This perovskite when doped can be considered a very promising

proton-conducting material, which can be applied in a variety of electrochemical devices, including fuel cells, sensors, electrolysis cells, and hydrogen pumps [5–7].

Ahmed and collaborators have carried out studies about the structure and proton conductivity in Yb-doped BaZrO_3 [8]; in this work, a comparative analysis of X-ray and neutron diffraction data indicates that the structure of all Yb concentrations show a cubic symmetry (space group $Pm\bar{3}m$), proton conduction in this material was mainly dominating in the temperature range (150–550 °C) while at higher temperature, holes or oxygen ion transport seem to govern the conduction. Therefore, Yb-doped BZO is presented as a very good candidate for high protonic conductivity. Bohn and Schober find that the proton mobility in Y-doped BaZrO_3 is among the highest ever reported for a perovskite-type proton conductor [9, 10]. High electrical resistance in the grain boundaries is observed for Y-doped BaZrO_3 [11, 12]. Sr-doped BaZrO_3 ($x = 0.05, 0.10, 0.15, \text{ and } 0.20$) ceramics have been successfully prepared by reverse micellar route at 900 °C for the first time. Monophasic and highly crystalline nature of nanoparticles have been established by the X-ray diffraction

✉ Abdelkader Boudali
Abdelkader1954@live.fr

¹ Laboratory of Physico-Chemical Studies, University of Dr Moulay Tahar, 20000 Saida, Algeria

² Laboratory of the Condensed Matter Physics, Faculty of Sciences Ben M'Sik, Hassan II University of Casablanca, Casablanca, Morocco

studies. The slight decrease in lattice parameter confirms the marginal contraction in barium zirconate host lattice which is due to the incorporation of Sr^{2+} (1.18 Å) on Ba^{2+} (1.35 Å) lattice sites. High dielectric constant and low dielectric loss was found for 40-nm-sized 20-mol% Sr-doped BaZrO_3 nanoparticles. The large surface area, high dielectric constant, and low dielectric loss of as-prepared doped nanoparticles make them a potential candidate for electronic applications [13]. Single-phase $\text{BaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$) samples were obtained by using a standard solid-state synthesis route. Rietveld analysis of low-temperature NPD data indicates that the structure of the as-prepared and pre-hydrated samples show a cubic symmetry. An increase in the unit cell parameter (a) occurs with increasing doping level and also after deuteration. Investigations of pre-hydrated and dried $\text{BaZr}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ samples clearly show that proton conduction is mainly dominating at the intermediate temperature range (150–500 °C) [14].

A different dependence was observed for the $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ -type perovskite oxides of $\text{BaZr}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Y}, \text{Dy}, \text{In}, \text{Nd}, \text{and Ga}$) [15] It was reported that the proton conductivity increased with an increase in dopant B-site cation size up to an ionic radius of ≈ 0.9 Å and when the ionic radius of the dopant ion exceeds 0.9 Å the conductivity starts to decrease, for example for Nd. For complex perovskites, higher conductivity and lower activation energy are generally found when the difference in the ionic radius of the B-site cations is small [16] In general, the sample having a higher crystal symmetry shows a higher proton conductivity; this is especially true for zirconate systems.

In this perovskite, the structural stability of the unit cell (the distortion of the octahedral) from the ideal ABO_3 cubic structure is determined by the tolerance factor [17].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

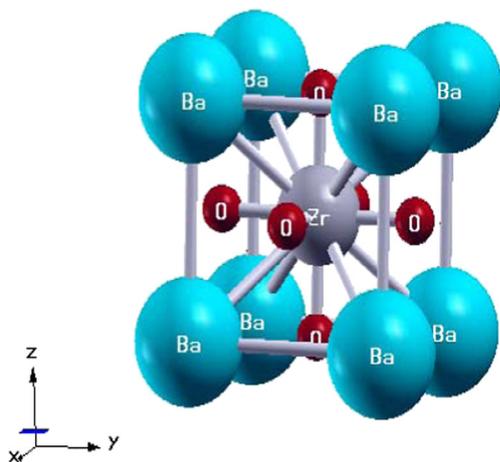


Fig. 1 Crystal structure of BaZrO_3 obtained with XCrystDen

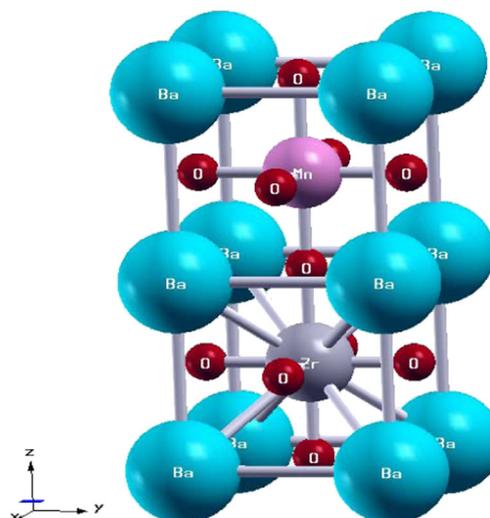


Fig. 2 Crystal structure of $\text{BaZr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ represented by supercell $1 \times 1 \times 2$ obtained with XCrystDen

where r_A , r_B , and r_O are the ionic radii of A , B , and oxygen atoms. The ideal structure of perovskite BaZrO_3 illustrated in Fig. 1 has $t = 1.007$, $r_{(\text{Ba}^{2+})} = 1.6$ Å, $r_{(\text{Zr}^{4+})} = 0.72$ Å, and $r_{(\text{O}^{2-})} = 1.35$ Å [18], which is close to the ideal $t = 1.000$ of the perfect cubic perovskite.

In this work, we briefly described the computational techniques used for the calculation and we give a discussion and conclusions of our results.

2 Calculation Method

In the present work, the full-potential augmented plane-wave plus local orbital method (FP-LAPW+lo) based on the density functional theory (DFT) is used as implemented in the Wien2K packages [19]. DFT is one of the most important tools for predicting the ground-state properties of electronic systems (metals, semiconductors, and insulators).

Table 1 Wyckoff positions, space group, and the atomic sphere radii of $\text{BaZr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$

Material	Space group	Atom	RMT (Bohr)	Atomic position		
				x	y	z
$\text{BaZr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	P4/mmm (123)	Ba	2.24	0	0	0
		Zr	1.92	0.5	0.5	0.25
		Mn	1.98	0.5	0.5	0.75
		O ₁	1.69	0.5	0.5	0
		O ₂	1.69	0	0.5	0.5
		O ₃	1.69	0.5	0	0.5

Table 2 The lattice parameters (Å), bulk modulus (GPa) and its pressure derivative

Material	Approximation	Parameters					
		a	c	B_0	B'_0		
BaZrO ₃	(NSP)	LDA	4.1512		175.5	4.494	
		GGA-PBE	4.2323		148.557	4.44	
		GGA-PBEsol	4.1847		162.52	4.5	
		Other works :					
		GGA-PBE [49]	4.2269		155.9	3.90	
		Experiance	4.193 [36]		127.2 [38]		
BaZr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	(FM)	Experiance [37]	4.186		159.01	5.00	
		GGA-PBEsol	4.059	8.119	159.08	4.86	

The reason for the widespread use of this tool is its reasonable accuracy and high computational efficiency. The exchange-correlation potential is described within the generalized gradient approximation PBE-GGA [20], the local density approximation (LDA) provided by Perdew and Wang [21], and the generalized gradient approximation (BPEsol-GGA) given by Perdew et al. [22]. It is known that the LDA calculations typically underestimate the lattice constants relative to the experimental values and GGA-PBE overestimates it. PBEsol-GGA is the approach considered to correct these limitations. This approximation is introduced with the aim of modifying considerably the exchange and correlation enhancement factors in order to improve the description of solids and surfaces; it is found to reproduce accurately the experimental structure.

In order to calculate the properties of BZO and BZM, the valence wave functions inside the spheres are expanded up to $l_{max} = 10$. The Ba: 5s 5p 6s, Zr: 4s² 4p⁶ 4d² 5s², Mn: 3s² 3p⁶ 3d⁷, and O: 2s² 2p⁴ states are treated as valence electrons. The value of $R_{MT}K_{max}$ is set to 8.5 for cubic and 7 for tetragonal. For the sampling of the Brillouin zone,

integration was performed using a $10 \times 10 \times 10$ for cubic BaZrO₃ and $9 \times 9 \times 4$ for tetragonal BaZr_{0.5}Mn_{0.5}O₃. The sphere radii values are 2.4, 1.92, and 1.6 Bohr for Ba, Zr, and O, respectively.

A $1 \times 1 \times 2$ supercell was constructed from the primitive cell of BaZrO₃ cubic structure; the second atom Zr was replaced by manganese atom (Mn). The new compound BaZr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ has $P4/mmm$ space group (No. 123) (number of formula in a unit cell: $Z = 2$), a (Å) = b (Å) = a_c , and $c = 2a_c$ (a_c is a parameter of original cube of cubic perovskite).

The cell of BaZr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ can be schematically described by a sequence of successive layers perpendicular to the c -axis (see Fig. 2).

The BaO layer.

The ZrO₆ layer in which Zr is surrounded by six oxygen atoms.

The MnO₆ layer in which the Mn is surrounded by six oxygen atoms.

The Wyckoff positions and the atomic sphere radii of BaZr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ are shown in Table 1. To obtain the ground-state properties, we fitted the energy by the equation of state [23]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \tag{2}$$

where V and V_0 are the volume, B_0 is the bulk modulus, and B'_0 is its derivative.

Table 3 The calculated values of the magnetic moment (μ_B) at $P = 0$ and $T = 0$

Material	$\mu_{Total}/cell$	Atom	μ (μ_B)
BaZr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	3.57420	Ba	0.00119
		Zr	-0.00255
		Mn	3.17603
		O ₁	-0.00782
		O ₂	0.01362
		O ₃	0.04898

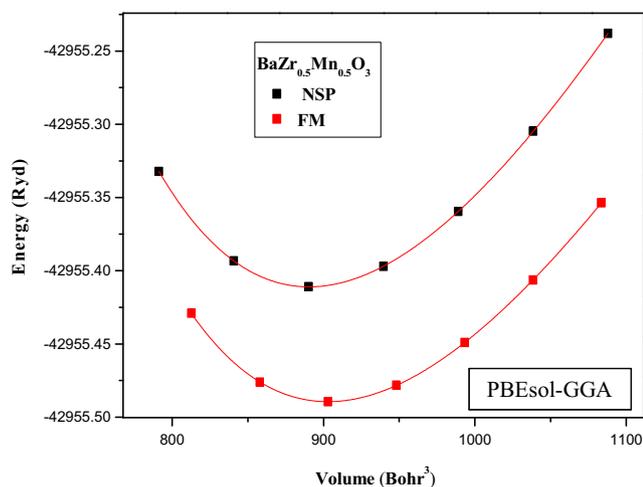


Fig. 3 The total energy (Ryd) as a function of the volume (Bohr³) of the BaZr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ for the configurations NSP and FM using GGA-PBEsol

Table 4 The calculated elastic constant (C_{ij} , in GPa)

Materiel	Approximation	Parameters					
		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
BaZrO ₃	(NSP) GGA-PBEsol	321.212	81.990			85.36	
	Other works: GGA-PBE [49]	252.0	107.9			71.5	
BaZr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	(FM) GGA-PBEsol	307.745	92.401	82.634	302.916	94.67	95.501

To calculate the density of electronic states (DOS), we have used 1500 k points ($14 \times 14 \times 7$) for tetragonal structure and the tetrahedral method [24] has been employed for the Brillouin zone integration.

We have used the method developed by Jamal and Reshak [25] for the calculation of the elastic constant; there are three (C_{11} , C_{12} , and C_{44}) and six (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , and C_{66}) independent elastic constants for a cubic and tetragonal symmetry.

Then, we can estimate the bulk modulus (B) and shear modulus (G) for cubic and tetragonal by the Hill approximation which approximated as the arithmetic mean of the Voigt and Reuss limits [26–28]:

$$B_{\text{Hill}} = \frac{1}{2} (B_R + B_V), \quad G_{\text{Hill}} = \frac{1}{2} (G_R + G_V) \quad (3)$$

Using the Hill approximation, we can obtain Young’s modulus (E), Poisson’s ratio (ν), longitudinal sound velocity v_l , transversal sound velocity v_t , average sound velocity v_m , and the Debye temperature (Θ_D) using the following equations [29–35]

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad \nu = \left(\frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \right), \quad v_l = \sqrt{(B + 4G/3)/\rho}, \quad (4)$$

$$v_t = \sqrt{G/\rho}, \quad v_m = \left[\left(\frac{2}{v_l^3} + 1/v_t^3 \right) / 3 \right]^{-1/3}, \quad \Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (5)$$

Table 5 Bulk modulus (B_{HVR} , in GPa), shear modulus (G_{HVR} , in GPa), Young modulus (E_{HVR} , in GPa), Poisson ratio (ν_{HVR}) et Pugh ratio (B_H/G_H)

Materiel	Approximation	Parameter				
		B_H	G_H	E_H	ν_H	B/G
BaZrO ₃	GGA-PBEsol	161.730	97.730	244.034	0.248	1.654
BaZr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	GGA-PBEsol	159.269	100.736	249.587	0.238	1.58

3 Result and Discussion

3.1 Structural Properties

We used the experimental data $a = 4.193 \text{ \AA}$ like starting point for geometrical optimization for the material BaZrO₃ and Mn-doped BaZrO₃ [36]. Our results of lattice parameters a (\AA), c (\AA), bulk modulus (B_0), and its derivative (B'_0) are reported in Table 2 and compared with other values. For BaZrO₃, the equilibrium lattice constant ($a = 4.1847 \text{ \AA}$) calculated by GGA-PBEsol is in very good agreement with the experimental data of the ref. [37] and with an error of 0.19% with that calculated from the Rietveld refinement of the XRD data [36]. The calculated (a) within the LDA is 1% lower than the experimental value [36], while the GGA calculated value is 0.94% larger. This is due to the general trend of these approximations We remark also that the module of compression B_0 calculated by GGA-PBEsol approximations agree with experiment value calculated by Holland and Redfern [37].

We note, for the calculations with spin polarized using GGA-PBEsol approximation of BZM supercell, that there are any theoretical or experimental data for comparison, but we remark that the substitution of Zr by Mn causes a slight reduction in the lattice parameter a (\AA).

3.2 Magnetic Moment

In order to see the effect of doping on material BaZrO₃, we have performed the calculations with spin polarized using GGA-PBEsol. From Fig. 3, we remark that Mn-doped BaZrO₃ exhibits the ferromagnetic character (FM). The

Table 6 Longitudinal elastic wave velocity (v_l , in ms^{-1}), Transverse elastic wave velocity (v_t , in ms^{-1}), the average wave velocity (v_m , in ms^{-1}) and Debye Temperature (Θ_D , in K)

Materiel	Approximation	Parameter			
		v_l	v_t	v_m	Θ_D
BaZrO ₃	GGA-PBEsol	6826.55	3949.08	4383.47	533.281
BaZr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	GGA-PBEsol	6765.68	3963.12	4394.12	551.05

calculated total magnetic moment of the cell ($\mu_{\text{Total/cell}}$) of tetragonal BaZr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ (FM) is equal to 3.57 μ_B ; this value comes from the manganese atom (Mn), having 3.176 μ_B , this value is close to the theoretical values calculated by Youn and Min [39] of La_{1-x}Ca_xMnO₃, 3.69 μ_B , and 3.67 μ_B for $x = 1/3$ and $1/4$, respectively, and in agreement with the experiment values of 3.5 and 3.6 μ_B [40]. The magnetic moments of the barium, oxygen, and zirconium atoms are approximately equal to zero (see Table 3).

3.3 Elastic Properties

The calculated elastic constants of BaZrO₃ are shown in Table 4; the all elastic constants satisfy the mechanical stability conditions [41, 42]:

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

The calculation of the six independent elastic constants of crystals BaZr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ satisfies the Born stability criteria [43].

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0,$$

$$(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0, \text{ and } \frac{1}{3}(C_{12} + 2C_{13}) < B < \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{33})$$

From Tables 2 and 4, we see that the bulk modulus calculated from both the Birch-Murnaghan fitting and Hill approach based on C_{ij} values for BZO and BZM are nearly the same, which agree with experiment value calculated by Holland and Redfern [37]

According to these calculated results shown in Table 5, we conclude that the parameter limiting the stability is shear modulus due to $E_H > B_H > G$. From Pugh's ratio (B/G) [44], the material would be ductile if the parameter B/G was more than the critical value 1.75; from the table, it can be seen that both compounds show a brittle nature since

their B/G parameter was less than the critical value 1.75.

On the other hand, Haines et al. [45] pointed out that Poisson ratio (ν) for the limiting case of an incompressible solid, $\nu = 0.5$, we note that the two compounds are compressible (see Table 5).

The calculated transverse elastic (v_t), longitudinal elastic (v_l), average sound velocity (v_m) and Debye temperatures (Θ_D) as well as the densities by using the calculated elastic constants are given in Table 6. In the absence of any measured data in the literature, they could not be compared. Hence, our results can be considered a prediction for these properties of BaZr_{0.5}Mn_{0.5}O₃.

3.4 Electronic Properties

To visualize the nature of the bond character, and the bonding properties, using the Wien2K code, we investigated the electronic properties of BZM superlattice. The calculations are performed using the GGA-PBEsol approximation. The band structure was calculated along the high-symmetry points in the zone of Brillouin (see Fig. 4).

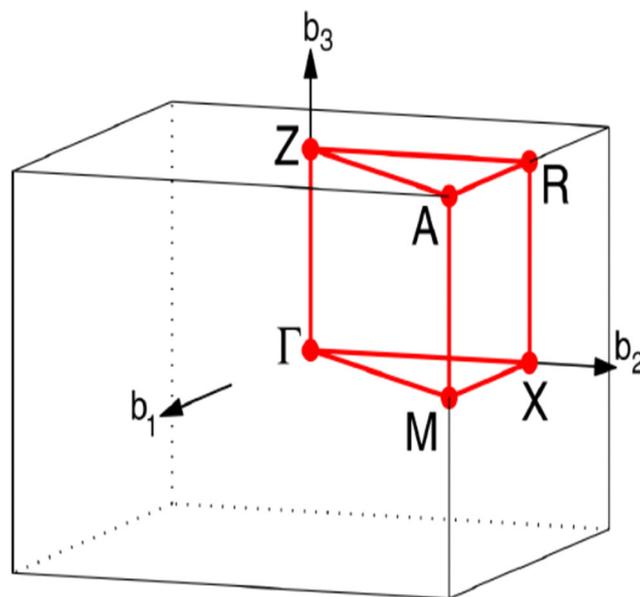
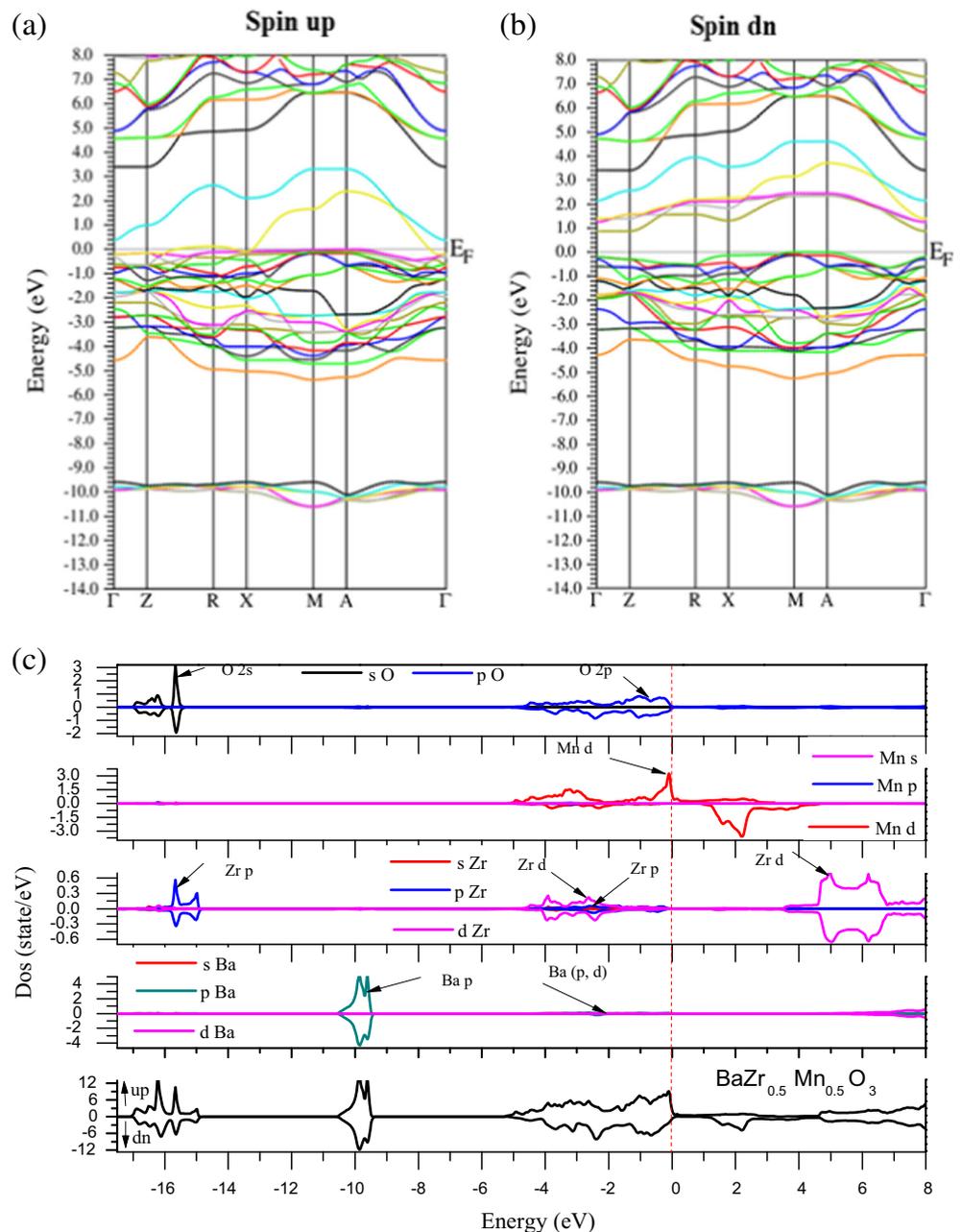


Fig. 4 The high-symmetry points in the Brillouin zone Γ , M, X, R, A and Z

Fig. 5 The band structure of **a** the spin up, **b** the spin down, and **c** the density of states of the BZM using GGA-PBESol



We see from the band structure for the majority spin electrons of BZM presented in Fig. 5a that there are some bands that cross the Fermi level and the absence of an energy gap in the DOS (Fig. 5c), which indicates a metallic behavior, while the minority spin indicates a half-metallic behavior with a small indirect band gap equal to 0.85 eV that appears between the top-most valence band at the M point and the bottom-most conduction bands at the Γ point (Fig. 5b).

For the density of states (Fig. 5c), the Mn-3d and O-2p orbitals play a key role in determining the electronic

properties of BZM superlattice and occupy the main electronic states near the Fermi level. The valence band of majority spin is dominated by the Mn-3d with a contribution of O-2p states; this band is from -5.3 to 3.35 eV, and the states of Ba-(p,d) and Zr-(p,d) are negligible.

For the minority spin, the bottom of the VB consists of O-2p orbital which is hybridized with Mn-d orbital in the Fermi level and the top of conduction band shows the Mn-3d states in the energy range between 0.92 and 3.35 eV, where the states of Zr-d orbital diffuse over the energy range from 3.35 to 8.0 eV for the majority and minority spins.

Ba- p orbital mainly occupies the deep electronic states from -10.5 to -9.5 eV, and the bottom band between -17 and -15 eV originates from the O- $2s$ orbital.

The report of Christen et al. [46] shows that the material BaZrO₃ is cubic ($Pm\bar{3}m$) and exhibits a paraelectric phase at room temperature. According to the experimental band gaps calculated by Robertson [47] of BZO, $E_g = 5.3$ eV, in which the band gap is between the valence band of filled oxygen $2p$ states and the conduction band of empty transition metal Zr- d states, we see that the width gap of Mn-doped BZO decreased and the Mn- $3d$ orbitals were influenced on the compound. From this result, we can remark that BZO is an insulator and becomes a half-metallic ferromagnetic when doped with Mn; this result agrees well with that obtained by Hamada et al. [48]. They studied the electronic structures for doped La_{1-x}Ba_xMnO₃ at $x = 0.5$ by employing the local spin-density approximation (LSDA) and obtained a half-metallic ferromagnetic band structure.

4 Conclusion

The conclusions can be summarized as follows:

The equilibrium lattice constant calculated by GGA-PBESol is in very good agreement with the experimental data. We conclude that LDA underestimates the experimental data, while GGA overestimates it.

The new compound BaZr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ represented by forming a supercell $1 \times 1 \times 2$ of BaZrO₃ cubic structure is a tetragonal structure with space group P4/mmm.

The structural and elastic properties of BaZr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ were calculated with PBESol-GGA; the lattice parameter a (Å) = b (Å) has 4.059 Å and c is two times larger than parameter a .

The magnetic moment is also discussed, especially the magnetic moment of the manganese atom.

Our calculated elastic constants satisfy the traditional mechanical stability conditions for cubic BaZrO₃ and BZM. According to Pugh's criterion and Poisson's ratio, it can be seen that both the cubic BaZrO₃ and BaZr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ are compressible and show a brittle nature.

Examined effect of the doping on the electronic structure of Mn-doped BaZrO₃, showed that BZO become half-metallic when doped with Mn and exhibit a ferromagnetic character. Compared with other element presented in introduction, we can conclude that this new compound can be a very good candidate for electronic and spintronic applications.

References

- Walsch, A., Sokol, A., Catlow, R.: Energy Storage: Rechargeable Lithium Batteries. In: Computational Approaches to Energy Materials. Wiley, New York (2013)
- Kuklja, M.M., Kotomin, E.A., Merkle, R., Matrikov, Y.A., Maier, J.: Combined theoretical and experimental analysis of processes determining cathode performance in solid oxide fuel cells. Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 5443–5471 (2013)
- Donnerberg, H.J.: Atomic Simulations of Electrooptical and Magneto-optical Materials. Springer Tracts in Modern Physics. Springer, Berlin (1999)
- Sundell, P.G., Bjorketun, M.E., Wahnstrom, G.: Phys. Rev. B **73**, 104112 (2006)
- Haile, M., Stanoff, G., Ryu, K.H.: Mater. Sci. **36**, 1149 (2001)
- Heifets, E., Ho, J., Merinov, B.: Phys. Rev. B **75**, 155431 (2007)
- Tao, S., Irvine, J.T.S.: J. Solid State Chem. **180**, 3493 (2007)
- Ahmed, I., Eriksson, S.-G., Ahlberg, E., Knee, C.S., Götlind, H., Johansson, L.-G., Karlsson, M., Matic, A., Börjesson, L.: Structural study and proton conductivity in Yb-doped BaZrO₃. Solid State Ion. **178**, 515 (2007)
- Bohn, H.G., Schober, T.: J. Am. Ceram. Soc. **83**, 768 (2000)
- Schneller, T., Schober, T.: Solid State Ion. **164**, 131 (2003)
- Babilo, P., Uda, T., Haile, S.M.: J. Mater. Res. **22**, 1322 (2007)
- Kreuer, K.D.: Solid State Ion. **125**(1–4), 285 (1999)
- Ahmad, T., Ubaidullah, M., Shahzad, M., Kumar, D., Al-Hartomy, O.A.: Materials Chemistry and Physics 1–8 (2016)
- Ahmed, I., Eriksson, S.G., Ahlberg, E., Knee, C.S., Karlsson, M., Matic, A., Engberg, D., Börjesson, L.: Solid State Ion. **177**, 2357–2362 (2006)
- Iwahara, H., Yajima, T., Hibino, T., Ozaki, K., Suzuki, H.: Solid State Ion **61**, 65–9 (1993)
- Nowick, A.S., Du, Y., Liang, K.C.: Solid State Ion **125**, 303–11 (1999)
- Goldschmidt, W.: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII **VIII**, 1927 (1928)
- Majid, A., Khan, A., Javed, G., Mirza, A.M.: Comput. Mater. Sci. **50**, 363–372 (2010)
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Hvasnicka, D., Luitz, J.: Vienna university of technology austria (2001)
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
- Perdew, J.P., Wang, Y.: Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992)
- Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K.: Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008)
- Birch, F.: Phys. Rev. **71**, 809–824 (1947)
- Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Phys. Rev. B **13**, 5188–5192 (1976)
- Jamal, M., Reshak, A.H.: Tetra-elastic. Available from: <http://www.wien2k.at/reguser/unsupported/>
- Voigt, W.: Over the relationship between the two elasticity constants of isotropic bodies. Ann. Phys. **38**, 573–587 (1889)
- Reuss, A., Angew. Z.: Math. Phys. **9**, 49–58 (1929)
- Hill, R.: The elastic behavior of a crystalline aggregate. Proc. Phys. Soc. London **65**, 349–354 (1952)
- Simmons, G., Wang, H.: MIT Press, Cambridge (1971)
- Hector, L.G.Jr., Herbst, J.F., Capehart, T.W.: J Alloys Compd. **353**, 74 (2003)
- Ganeshan, S., Shang, S.L., Wang, Y., Liu, Z.K.: Acta Mater. **57**, 3876 (2009)
- Christman, J.R.: Fundamentals of Solid State Physics. Wiley Press, New York (1988)
- Sun, Z., Li, S., Ahuja, R., Schneide, J.M.: Solid State Commun. **129**, 589–592 (2004)
- Hao, A., Yang, X., Wang, X., Yu, R., Liu, X., Xin, W., Liu, R.: Comput. Mater. Sci. **48**, 59–64 (2010)
- Janskiwicz, C., Karpus, V.: Solid State Commun. **128**, 167–169 (2003)
- Verma, A.S., Jindal, V.L.: J. Alloys compd 485–514 (2009)
- Holland, T.J.B., Redfern, S.A.T.: Miner. Mag. **61**, 65 (1997)

38. Yamanaka, S., Fujikane, M., Hamaguchi, T., Muta, H.: *J. Alloys Compd.* **359**, 109–113 (2003)
39. Youn, S.J., Min, B.I.: *Phys. Rev. B* **56**, 19 (1997)
40. Jonker, G.H., Van Santen, J.H.: *Phys.* (Amsterdam) **16**, 337 (1950)
41. Grimvall, G.: *Thermophysical Properties of Materials*. North Holland: Elsevier
42. Wang, J., Yip, S., Phillpot, S.R., Wolf, D.: *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4182–4185 (1993)
43. Born, M., Hung, K.: *Dynamical Theory of Crystal Lattice*. Clarendon, Oxford (1954)
44. Pugh, S.F.: *Philos. Mag.* **45**, 823–843 (1954)
45. Haines, J., Leger, J.M., Bocquillon, G.: *Annu. Rev. Mater. Res.* **3**, 1–23 (2001)
46. Christen, H.M., Specht, E.D., Silliman, S.S., Harshavardhan, K.S.: *Phys. Rev. B rapid communication* (2003)
47. Robertson, J.: *J. Vacuum Sci. Technol. B* **18.3**, 1785–1791 (2000)
48. Hamada, N., Sawada, H., Terakura, K.: *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 1719 (1995)
49. Iles, N., Kellou, A., Driss Khodja, K., Amrani, B., Lemoigno, F., Bourbie, D., Aourag, H.: *Comput. Mater. Sci.* **39**, 896–902 (2007)

" دراسة الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والبصرية والكهربائية الحرارية للبيروفسكيات المكعبة ABO_3 "

الملخص:

الهدف من أطروحة الدكتوراه هو إجراء العمليات الحسابية للمبادئ الأولى باستخدام طريقة FP-LAPW ، التي يتم تنفيذها في كود WIEN2k بناءً على DFT. تم تطبيق الطريقة لدراسة الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والبصرية والكهربائية الحرارية للأربعة بيروفسكيات ذات البنية المكعبة. يتم حساب أمثلية معلمات الشبكة ووحدة الانضغاط B ومشتقاتها B من خلال تقريب التدرج المعمم لكل من ((Perdiew Burke-Ernzerhof (96)) و ((GGA-PBEsol (2008)) وتقريب الكثافة من تدور المحلية (L(S)DA). تم تأكيد الاستقرار الهيكلي من خلال حساب الثوابت المرنة (C_{11} ، C_{12} و C_{44}). معامل الضغط B، معامل القص G، معامل Young's، نسبة Poisson ν ، النسبة B/G، ويتم حساب عامل متباين الخواص. تعتبر الأكاسيد التي يتم تناولها في هذا العمل مستقرة ومتباينة الخواص. المواد $BaZrO_3$ و $BaMnO_3$ و $KTaO_3$ هشة وتظهر $NaTaO_3$ طبيعة مرنة. يُظهر تحليل هيكل النطاق وكثافة الدولة أن $BaZrO_3$ و $KTaO_3$ و $NaTaO_3$ لها فجوة غير مباشرة $M-\Gamma$ هي أشباه موصلات، و $BaZrO_3$ عبارة عن أشباه موصلات ذات فجوة واسعة و $BaMnO_3$ عبارة عن نصف المعدن في التكوين المغناطيسية المغناطيسية مع عزم مغناطيسي إجمالي لكل شبكة يساوي $3\mu_B$. هذه البيروفسكيات لها معاملات امتصاص عالية، والقيم المقدرة للفجوات الضوئية تعني أن $BaZrO_3$ يمتص الأشعة في الأشعة فوق البنفسجية، و $KTaO_3$ و $NaTaO_3$ تمتص في المرئي، و $BaMnO_3$ يمتص في الأشعة تحت الحمراء. وتخلص دراسة خصائص النقل إلى أن أشباه الموصلات تظهر سلوكًا يساهم في خصائص النقل. كلمات مفتاحية: Wien2k، البيروفسكيات، الخصائص المرنة، هيكل النطاق، الخصائص البصرية، خصائص النقل.

« Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des pérovskites cubiques ABO_3 »

Résumé :

Les calculs du premier principe sont effectués avec la méthode FP-LAPW, mis en œuvre dans le code WIEN2k basé sur la DFT. La méthode a été appliquée pour étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des quatre pérovskites à la structure cubique. L'optimisation de paramètre de réseaux, le module de compressibilité B et son dérivé B' sont calculés par l'approximation de gradient généralisé de Perdiew Burke-Ernzerhof (96), GGA-PBEsol (2008), et l'approximation de la densité de spin local (L(S)DA). La stabilité structurale a été confirmée par le calcul des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le module de compression B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson ν , le rapport B/G et le facteur d'anisotropie sont calculés. Les oxydes considérés dans ce travail sont stable et anisotropes. Les matériaux $BaZrO_3$, $BaMnO_3$ et $KTaO_3$ sont fragile et $NaTaO_3$ montre une nature ductile. L'analyse des structures de bande et des densités d'états montrent que $BaZrO_3$, $KTaO_3$ et $NaTaO_3$ présentent un gap indirect $M-\Gamma$, $KTaO_3$ et $NaTaO_3$ sont des semi-conducteurs, $BaZrO_3$ est un semi-conducteur à large gap et $BaMnO_3$ est un demi-métal dans la configuration ferromagnétique avec un moment magnétique total par maille égale à $3\mu_B$. Ces pérovskites présentent des coefficients d'absorption élevée, les valeurs estimées des gaps optiques signifient que $BaZrO_3$ absorbe les rayons dans l'ultraviolet, $KTaO_3$ et $NaTaO_3$ absorbent dans le visible, et $BaMnO_3$ absorbe dans l'infrarouge. L'étude des propriétés du transport conclue que les semi-conducteurs montrent un comportement qui contribue aux propriétés de transport.

Mots clés : Wien2k, Pérovskite, Propriétés élastiques, Structure de bande, Propriétés optiques et du transport.

« Studie of the structural, élastic, électronic, optic and thermoelectic properties of the cubic perovskite $BaZrO_3$, $BaMnO_3$, $KTaO_3$ et $NaTaO_3$ »

Abstract :

First principles calculations are performed using the FP-LAPW method, implemented in the WIEN2k code based on the DFT. The method was applied to study the structural, elastic, electronic, optic and thermoelectric properties of the four perovskites with the cubic structure. The lattice parameter optimization, the compressibility modulus B and its derivative B' are computed by the generalized gradient approximation of Perdiew Burke-Ernzerhof (96), PBEso-GGA (2008), and the density approximation of local spin (L(S)DA). The structural stability was confirmed by the calculation of the elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}), the compression modulus B, the shear modulus G, the Young's modulus E, the Poisson's ratio ν , ratio B/G and the anisotropy ratio are calculated. The oxides considered in this work are stable and anisotropic. The materials $BaZrO_3$, $BaMnO_3$ and $KTaO_3$ are fragile, and $NaTaO_3$ shows a ductile nature. Band structures and state density analysis show that $BaZrO_3$, $KTaO_3$ and $NaTaO_3$ have an indirect gap $M-\Gamma$, $KTaO_3$ and $NaTaO_3$ are semiconductors, $BaZrO_3$ is a wide-gap semiconductor and $BaMnO_3$ is a half-metal in the ferromagnetic configuration with a total magnetic moment per unit cell equal to $3\mu_B$. These perovskites have high absorption coefficients, the estimated values of the optical gaps mean that $BaZrO_3$ absorbs rays in the ultraviolet, $KTaO_3$ and $NaTaO_3$ absorb in the visible, and $BaMnO_3$ absorbs in infrared. The study of transport properties concluded that semiconductors exhibit behavior that contributes to transport properties.

Key words : Wien2k, perovskite, Elastic properties, Band structure, optic properties, transport properties.