

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA



FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : physique des rayonnements

Par

Mr . Terchi houari

Sur le thème

Étude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, et optiques du composé fluoropérovskite: RbBaF_3

Soutenu le : 27/09/2020 devant le jury composé de :

Pr. Elkeurti Mohamed	Pr.	Université Dr. Tahar Moulay, Saida	Président
Dr. Djaafri Tayeb	MCA	Université Dr. Tahar Moulay, Saida	Encadreur
Dr. Bendjedid Aicha	Dr.	Université Dr. Tahar Moulay, Saida	Co-Encadreur
Dr. Saadaoui Fatiha	MCB	Université Dr. Tahar Moulay, Saida	Examineur

Année Universitaire 2019 - 2020

Dédicaces

Je dédie le fruit de cet effort aux deux bougies qui ont veillé pour

mon avenir :

A mon adorable maman pour tous les efforts qu'elle a fournis pour devenir ce que

j'en suis. Merci pour m'avoir donné cette force de réussir et de toujours aller au

bout de ce qu'on entreprend.

A mon chère père qui m'a soutenu et a été toujours à mes côtés et m'a permis

d'arriver où j'en suis aujourd'hui.

C'est son soutien inébranlable qui me mène sur le chemin de la réussite.

A qui m'a beaucoup aider durant mon cursus et qui ma partagé tous les moments

difficiles,

A toutes mes proches amie : «Oussama, Amine, Cheikh, Mohammed».

A toute la famille Terchi

A tous ceux qui me sont chers

**Enfin à toute ma promotion du physique des rayonnements 2019-2020*

Remerciements

Voici venu le moment ou nous tenons à exprimer notre gratitude envers tous ceux qui nous ont aidés et soutenu tout au long de ce travail.

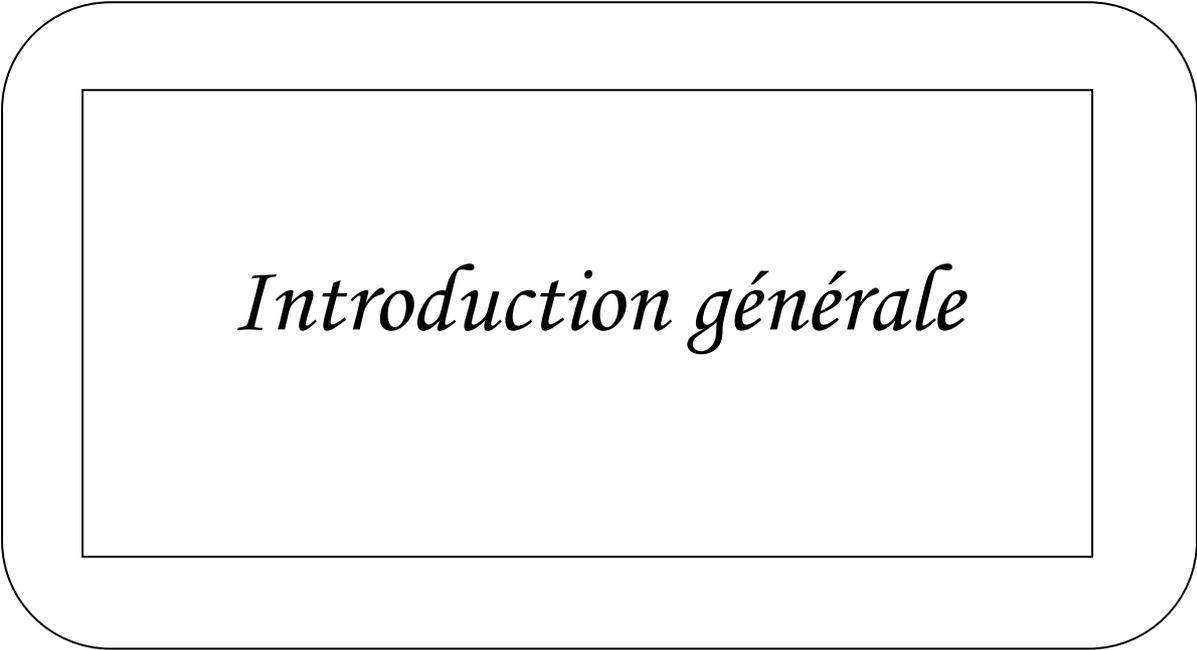
Nous remercions en premier lieu le Docteur Djaafri Tayeb et Docteur Bendjedid Aicha, promoteur et co-promoteur de ce mémoire. leurs idées, leurs conseils et leurs critiques m'ont été d'une aide précieuse pour mener ce travail à bien. Au-delà de l'aspect scientifique de nos discussions, nous avons été particulièrement sensibles à leurs qualités humaines, a l'excellent climat relationnel qu'ils ont su établir entre nous et au fait de savoir que je pouvais toujours compte sur eux.

Notre profond remerciement à:

- ❖ L'ensemble des enseignants qui ont participé a ma formation.*
- ❖ Toute la promotion physique des rayonnements (2019/2020)*
- ❖ Tous les responsables du département de physique à Saida.*
- ❖ Tous ceux qui ont contribué de près ou de loin a l'élaboration de ce mémoire.*

Table des matières

Introduction générale	01
Chapitre I : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	
I.1 Introduction	06
I.2 Equation de Schrödinger	06
I.3 Approximation de Born Oppenheimer	07
I.4 Approche de Hartree-Fock	08
I.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité	11
I.5.1 Fondement théorique	11
I.5.2 Théorèmes de Hohenberg et Konh	13
I.5.2.1 Théorème1	14
I.5.2.2 Théorème2	14
I.5.3 l'idée de Kohn et sham	15
I.5.4 Equations de kohn et Sham	16
I.5.5 Approximation de la densité locale (LDA)	18
I.5.6 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	20
I.6 Procédure d'auto cohérence du calcul du potentiel	21
Références	23
Chapitre II : pérovskites	
II.1 Introduction	24
II.2 Structure des composés pérovskites	24
II.3 Conditions de stabilité d'une structure pérovskite	26
II.3.1 Facteur de tolérance t	27
II.3.2 L'ionicité des liaisons anions-cations	27
II.4 Synthèse des composés fluoro-pérovskites	28
II.4.1 La méthode Czochralski	28
II.5 Application technologique des matériaux pérovskites	29
Référence	30
Chapitre III : Etude des propriétés Physiques de l'alliage RbBaF3	
III.1 Introduction	32
III.2 Détails de calcul	33
III. 2.1 Etude des propriétés structurales	36
III.3 Etude des propriétés électroniques	39
III.3.1 Structure de bande	39
III.2 .3.2 Densités d'états totaux et partiels (DOS)	42
III.3.3. 3 Densité de charge électronique	45
III.4 Propriétés Optique	47
III.4.1 la fonction diélectrique	47
III.4.2 L'indice de réfraction	50
III.4.3 Le coefficient d'absorption	52
III.4.4 La réflectivité optique	54
Référence	56
Conclusion générale	57



Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La science des matériaux joue un rôle très important dans la recherche scientifique et le développement technologique.

Ces dernières années Les ingénieurs et les physiciens en science des matériaux ont porté un intérêt croissant à la simulation numérique qui est devenue aujourd'hui un outil informatique et des procédures de calcul numérique, a permis d'expliquer et de bien comprendre le comportement des propriétés de la matière qui dépendent des lois qui gouvernent la complexité de l'interaction entre les différentes particules qui la composent.

Ces nouvelles techniques de calcul sont basées en général sur des méthodes ab initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses où même irréalisables en laboratoire Parmi les méthodes ab initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte à la résolution de l'équation de Schrödinger du système étudié.

les fluoro-pérovskites de structure ABF_3 où A est un métal alcalin et B est un alcalin terreux ou bien métal de transition forment actuellement une nouvelle classe des matériaux émergents, sont des matériaux ont un gap énergétique prometteurs pour diverses applications technologiques. Plusieurs études

théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant les propriétés physiques recherchées pour des applications technologiques ciblées comme la ferroélectricité [1], l'antiferromagnétisme [2], la semi-conductivité [3] et les propriétés optiques [4,5]. Une partie de ces matériaux est actuellement utilisée dans plusieurs domaines technologiques à titre d'exemple dans la fabrication des lentilles [6], dans les applications optoélectroniques et en particulier dans le domaine ultra-violet (UV) [7].

L'objectif de cette étude est une investigation des propriétés structurales, électroniques et optiques de composé de type pérovskite RbBaF_3 . Ce composé cristallise dans la structure pérovskite cubique idéale dans les conditions ambiantes. Dans cette structure, huit cations Rb forment la maille cubique où les ions du fluor sont situés au centre de chaque face en formant un octaèdre dont le centre est occupé par le cation Ba.

Le fluoro-pérovskite cubique RbBaF_3 a récemment attiré l'attention en raison de leur structure cristalline simple aux propriétés physiques importantes. Nishimatsu et al. [8] ont réalisé des études de structure de bande de premiers principes sur RbBaF_3 en utilisant l'approximation de densité locale (LDA) avec la méthode pseudopotentielle [9]. Les auteurs ont établi que ces matériaux peuvent être utilisés dans la fabrication de lentilles dans les steppers de lithographie optique.

En effet, nous avons utilisé la méthode dite (FP-LAPW+Lo) (Full potential - des ondes planes augmentées linéarisées), dans le cadre de la théorie

de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est semblable à la méthode APW avec tous les avantages de la méthode OPW pour traiter les semi-conducteurs. Elle est considérée parmi les méthodes les plus précises et la plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et les plus proches des mesures expérimentales. Pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons employé deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient (GGA) .

Cette mémoire se compose de trois chapitres. Dans le premier nous représentons la théorie sur laquelle sont basés nos calculs de structures électroniques à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On présente : le principe de la méthode FP-LAPW+lo implémentée dans le code Wien2k, avec les approximations du gradient généralisé(GGA-PBE) , les approximations de la densité locale (LDA) et les approximations de Engel-Vosko modifié (EV-GGA) comme potentiel d'échange-corrélation, et une description de code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques et optiques de matériau. Afin de familiariser le lecteur avec les fluoropérovskites, nous présenterons dans le deuxième chapitre, la structure cristallographique des fluorures ABF_3 de manière générale, leurs propriétés ainsi que leur domaine d'application.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions :
premièrement, nous présentons la structure cristalline de nos matériau étudié et
les détails de calcul.

Enfin nous avons terminé cette étude par une conclusion générale en
montrant les travaux en perspective pour la suite de ce thème.

Références

- [1]. P. Berastegui, S. Hull, and S-G. Eriksson, *J. Phys: Condens. Matter.* 13, 5077 (2001).
- [2]. J. Julliard and J. Nouet, *Rev. Phys. Appl.* 10, 325 (1975).
- [3]. R.R. Daniels, G. Margaritondo, R.A. Heaton, and C.C. Lin, *Phys. Rev. B* 27, 3878 (1983).
- [4]. G. Horsch and H.J. Paus, *Opt. Commun.* 60, 69 (1986).
- [5]. R. Hua, B. Lei, D. Xie, and C. Shi, *J. Sol. State Chem.* 175, 284 (2003).
- [6]. T.F. Soules, J.W. Richardson, D.M. Vaught, *Phys. Rev. B* 3, 2186 (1971).
- [7]. T. Fukuda, K. Shimamura, A. Yoshikawa, E.G. Villora, *Opto-Electron. Rev.* 9, 109 (2001).
- [8]. Nishimatsu, N. Terakubo, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, D. A. Pawlak, K. Shimamura, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, L365 (2002).
- [9]. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 41, 7892 (1990).

Chapitre I :

*Théorie de la fonctionnelle de la densité
(DFT)*

1.1 Introduction :

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [1], telles que les électrons, les noyaux... Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide de méthodes et d'outils numériques.

Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Cet essor remarquable est sans aucun doute dû à la conjonction de deux faits: i) la mise au point de nouvelles théories et méthodologies permettant des simulations prédictives sur des systèmes réalistes, ii) l'essor formidable des moyens informatiques.

Les méthodes de calculs quantiques se basent sur divers formalismes mathématiques dans lesquels il s'agit d'appliquer l'équation de Schrödinger en prenant en compte toutes les interactions entre les particules constituant les systèmes étudiés. . L'impossibilité d'atteindre les solutions de cette équation a incité les chimistes et les physiciens théoriciens (Kohn, Sham, Fermi, Born Oppenheimer, Hartree...) à développer un ensemble de méthodes se basant sur des formalismes mathématiques afin d'obtenir les observables de la mécanique quantique: tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation fiables.

1.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger décrit une particule par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}, t)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique, le deuxième au potentiel. Dans notre cas, nous utiliserons l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire) qui, pour un système à N électrons et M noyaux, s'écrit sous la forme:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (I.3)$$

\hat{H} étant l'opérateur hamiltonien pour le système formé de M noyaux et de N électrons. Les Coordonnées \vec{r}_i regroupent les variables d'espace et de spin de l'électron i, les coordonnées \vec{R}_j celles du noyau k. \hat{H} peut se décomposer ainsi :

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (1,4)$$

Le premier terme désignant l'énergie cinétique des noyaux, le second celui des électrons et les trois derniers représentant les énergies potentielles d'interaction entre: noyaux-noyaux, noyaux-électrons et électrons-électrons [2]. Vu le nombre élevé de degrés de liberté (3N + 3M) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes (tridimensionnels à plusieurs corps), leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser.

Devant l'impossibilité à trouver une solution exacte de l'équation (I.4) dans le cas des systèmes polyélectroniques à N corps, il est nécessaire d'utiliser des approches simplificatrices.

1.3 Approximation de Born Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes[4]. La fonction d'onde nucléaire s'écrit:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$$

L'hamiltonien de l'équation (1,2) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique ;

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee}$$

Ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger. En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés.

L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-Électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [5].

1.4 Approche de Hartree-Fock

Cette approximation est très fréquemment utilisée, dans la mesure où elle est à la base de presque toutes les méthodes ab initio. Une solution exacte de l'équation (I.3) n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène, en raison de l'absence des termes de répulsion coulombienne multiples présents dans les systèmes polyélectroniques.

Afin de contourner cette difficulté, une première approximation, celle de Hartree, considère la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons comme étant le produit de fonctions à une particule (monoélectroniques), désignées par le terme « orbitale ». La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \Psi_3(r_3) \cdot \dots \cdot \Psi_N(r_N).$$

La fonction d'onde ψ est appelée " produit de Hartree ". La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen, d'où le nom de cette approximation : principe du champ moyen. Cette approximation ne tient pas compte des interactions entre les électrons et les états de spins. L'une des interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange; en d'autres

termes le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin ζ doit être introduite, elle prend la valeur $\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

Pour tenir compte du principe de Pauli, l'approximation de Hartree-Fock [6] a été introduite. Dans cette approximation, la fonction d'onde multiélectronique Ψ est exprimée comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde monoélectroniques Ψ_i :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(x_1) & \dots & \Psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(x_N) & \dots & \Psi_N(x_N) \end{bmatrix}$$

Où $\Psi_j(x) = \varphi_j(r_j)\chi(\zeta_j)$ avec ζ_j la variable de spin ($\pm \frac{1}{2}$) et où les fonctions de spin sont orthonormées: $\int \alpha^*(\zeta_i)\alpha(\zeta_j)d\tau = \delta(\zeta_i, \zeta_j)$

En remplaçant la fonction et l'hamiltonien par leurs expressions, en tenant compte des conditions d'orthonormalisation de chaque fonction d'onde (fonction de spin comprise) on montre que l'énergie électronique peut s'écrire:

$$E_e = \sum_j \varphi_j^*(r) \left(-\frac{1}{2}\Delta_r + V_c(j) \right) \varphi_j(r) dr^3 + E_H + E_X$$

Où l'on a posé:

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j(r')}{|r - r'|} dr^3 dr'^3$$

Et

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta(\zeta_i, \zeta_j) \int \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j(r')}{|r - r'|} dr^3 dr'^3$$

(Intégrales d'échanges)

Pour s'assurer ensuite que Ψ correspond bien à l'état fondamental d'énergie minimum E_{HF} on procède à un calcul variationnel qui conduit à résoudre l'équation aux valeurs propres suivante :

$$-\frac{1}{2} \Delta \varphi_j(r) + \left(V_C(r) + V^H(r) + V_j^X(r) \right) \varphi_j(r) = \varepsilon_j \varphi_j(r)$$

Où l'on a introduit le potentiel coulombien crée sur l'électron j par tous les électrons i :

$$V^H(r) = \int \frac{\varphi_i^*(r') \varphi_i(r')}{|r - r'|} dr'^3$$

et le potentiel d'échange :

$$V_j^*(r) = \int \frac{n_j^*(r, r')}{|r - r'|} dr'^3$$

avec la densité d'échange définie par :

$$n_j^*(r, r') = - \frac{\sum_i \delta(\zeta_i, \zeta_j) \varphi_i^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j^*(r) \varphi_j(r')}{\varphi_j^*(r) \varphi_j(r')}$$

Où $V_C(r)$: énergie potentielle associée à l'interaction entre l'électron j et les Ions du système.

$V^H(r)$: Énergie potentielle de l'électron j placé dans le potentiel crée par tous les autres électrons.

$V_j^X(r)$: Énergie d'échange d'origine purement quantique de l'électron j.

Pour obtenir l'énergie totale E_e nous multiplions l'expression de l'équation aux valeurs propres par φ_j^* et nous intégrons sur tout l'espace, ce qui conduit à :

$$\sum_j \int \varphi_j^* (T_j + V_C(j)) \varphi_j d\tau_j = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_X$$

Ce qui donne pour l'énergie totale :

$$E_e = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_X$$

À laquelle on ajoute une énergie E_Z d'interaction entre noyaux afin d'obtenir l'énergie totale du système.

L'approximation de Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien monoélectronique de façon autocohérente : à partir d'un ensemble d'états initiaux. Cette méthode qui assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant ψ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui simplifie étonnamment les calculs, est souvent utilisée.

I.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.5.1. Fondement théorique

Au cours des trente dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory), venant compléter les méthodes HF et post HF, s'est révélée comme particulièrement performante. Cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux.

La théorie de la 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. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [7] et Fermi [8].

-D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.

-Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux Covalents et ioniques.

-L'aspect monoélectronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde. Dans le cas des méthodes Hartree-Fock, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde ψ , alors que dans le cas de la DFT, l'énergie sera une fonctionnelle de la densité électronique ρ du système. Avant de passer aux fondements de la DFT, il nous faut d'abord définir ce qu'est la densité électronique ρ .

Cette théorie consiste à écrire l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction, comme une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ .

$$E = E(\rho)$$

Hohenberg et Kohn [9] ont montré que la vraie densité de l'état fondamental n'est autre que la densité qui minimise $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont fonctionnelles de la densité de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho)$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin haut et bas.

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$$

L'avantage essentiel de cette théorie est l'énorme simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger, car le problème à 3N variables est ramené à un problème d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions. Nous sommes maintenant capables de déterminer la densité et toutes les propriétés de l'état fondamental par une simple recherche du minimum de l'énergie, où l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de ρ . Elle s'écrit sous la forme:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext}(r) \rho(r) d_r$$

Où $F(\rho)$ est une fonction universelle qui ne dépend pas du système et V_{ext} est le potentiel créé par les noyaux. Malheureusement on ne connaît pas l'expression de la fonctionnelle $F(\rho)$.

Il faut donc trouver une approximation de $F(\rho)$ qui explicite l'expression à minimiser. Nous pouvons décomposer $F(\rho)$ sous la forme:

$$F(\rho) = T(\rho) + W(\rho)$$

Où T est l'énergie cinétique et W le terme d'interaction électronique. $W(\rho)$ peut lui-même s'écrire comme un terme de Hartree représentant l'énergie électrostatique classique d'une densité de charge ρ , plus des termes quantiques E_{XC} .

$$w(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho)$$

Et l'énergie totale devient

$$E(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + E_{XC}(\rho)$$

Le terme d'énergie $E_{XC}(\rho)$ (énergie d'échange et de corrélation) contient tous les effets multiélectroniques.

1.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [3], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

1.5.2.1. Théorème1 :

La densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(r) = N \int \Psi_{GS}^*(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi_{GS}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (1.19)$$

Détermine de manière unique le potentiel externe $V_{ext}(r)$.

Dans le terme « unique » nous devons comprendre « unique à une constante additive près ». En effet, la fonction d'onde GS du système (La fonction d'onde GS du système doit être normalisée dans 1.19).et par conséquent la densité de charge n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [19].

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde, elle est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

1.5.2.2. Théorème2 :

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [20,21] découle du premier théorème est reconsidère le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique. Il l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité. $F[\rho]$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(r)$, qui s'écrit :

$$F[\rho] = \langle \Psi_{GS}^{|\rho|} | T + V_{ee} | \Psi_{GS}^{|\rho|} \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \dots \quad (1.20)$$

Ou $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relative à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelles de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int dr V_{ext}(r) \rho(r) \dots \quad (1.21)$$

Et dont les propriétés sont :

a) La valeur minimale de $E[\rho]$, où $\rho(r)$ est normalisée par $\int dr \rho(r) = N$, est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (Eq 1.19). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise $F[\rho]$ [3, 22].

b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (Eq 1.17). La DFT suppose que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de trouver la densité électronique dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$.

1.5.3. l'idée de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [23], de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V_{ee} = 0$), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales Ψ_i des électrons.

Et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales Ψ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (1.22)$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales Ψ_i :

$$T_s(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(r) \Delta \Psi_i(r) dr \quad (1.22)$$

(L'indice s fait référence à une seule particule)

A partir de la densité (1-22), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree) :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (1.24)$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad (1.25)$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation (Eq.1-25) contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn exprime que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int \rho(r)V^{ext}(r) dr \quad (1.26)$$

Où la densité électronique est définie par l'expression (1.22)

1.5.4. Equations de kohn et Sham :

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans la relation (1-26), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à $\rho(r)$, mais par rapport aux orbitales [24].

Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'aurai pas la même forme). Il faut donc contraindre :

$$\int \Psi_i^*(r) \Delta \Psi_j(r) dr = \delta_{ij} \dots \quad (1.27)$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \int \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) dr \quad (1.28)$$

Où les coefficients ε_{ij} sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de $E(\rho)$ avec les contraintes (Eq.1.27) est ensuite donné par la solution :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \Psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \Psi_j \quad (1.28)$$

Avec :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (1.29)$$

Comme le potentiel $V^{eff}(r)$, appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont toutes deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (1.28) est hermitique.

Donc la matrice ε_{ij} est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham [25] :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \Psi_i = \varepsilon_{ij} \Psi_j \quad (1.30)$$

Dans les codes de calcul de structures électronique reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn-Sham (Eq.1.30.). ce sont des équations de type Schrodinger, dont les solutions sont des orbitales mono-électroniques. Après résolution des équation (1.30), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [30] :

$$E_{GS} = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{XC}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} dr$$

Le potentiel exprimé dans l'équation (1.29) qui apparait sous la forme :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad (1.31)$$

$V_{XC}(r)$: est le potentiel d'échange et de corrélation

1.5.5. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte et inutile, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$ [37,11] (Eq.1.25 et 1.29) :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho) dr \quad (1.32)$$

Où $\epsilon_{XC}(\rho)$, désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (Eq.1.31) devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \epsilon_{XC}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho}$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}^{LDA}(r) \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (1.33)$$

La résolution auto cohérente des équations (1.33) est souvent connue dans la littérature sous le nom de méthode LDA. La fonction $\varepsilon_{XC}(\rho)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [22] :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (1.34)$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_C(\rho)$ sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [27]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique, de $\varepsilon_C(\rho)$ [22].

Il existe ainsi différents paramètres métrisations, numériques ou diffusion multiple, il s'agit de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hedin et Lundqvist (1971) [26].

Utiliser l'approximation de la densité locale (Eq.1.32) pour une molécule ou un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune $\varepsilon_C(\rho) dr$ électrons, puis étendue sur tout l'espace les contributions individuelles $\varepsilon_C(\rho)\rho(r)dr$. on peut appliquer la LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes très inhomogènes, telles que les molécules. L'impact de la LDA en physique des solides est resté limité jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) [28,29] et ceux de Moruzzi et al. (1978) [30] ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides et ce avec une bonne précision.

N.B : Bien avant la méthode LDA, Slater (1951) [31] proposa la méthode X_a comme une simplification de la méthode Hartree-Fock, en invoquant le modèle du gaz homogène d'électrons. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{Xa}(r) \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (1.35)$$

Avec le potentiel local X_a

$$V_{Xa}(r) = -\frac{3}{2} a \left(\frac{3}{2} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (1.36)$$

Dans l'expression (1.36), a désigne un paramètre initialement égal à 1, qui par la suite, a été évalué de façon autocohérente pour tous les atomes neutres (Schwarz, 1972 [32]). Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_a était équivalente à leur approximation de la densité locale, si la corrélation était ignorée et si $a=2/3$.

La méthode X_a peut donc être vue comme formalisée de fonctionnelle de la densité, qui néglige la corrélation et qui utilise l'expression suivante pour l'énergie d'échange :

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8} a \left(\frac{3}{4} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (1.37)$$

La dérivée fonctionnelle de (1.37) donne le potentiel de l'équation (1.36).

1.5.6. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla \rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc} \left[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})| \right] d^3\vec{r}$$

Où $\varepsilon_{xc} \left[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})| \right]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

1.6. Procédure d'auto cohérence du calcul du potentiel :

Le calcul d'un potentiel auto cohérent, ou d'une densité électronique auto cohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto cohérente (Self Consistent Field « SCF ») [23]. La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure (1.1) .

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions des atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle ρ_{in} , qui devient le point de départ du cycle d'auto-cohérence.

Le cycle d'auto-cohérence se déroule alors comme suit. A partir de ρ_{in} , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson.

Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq.11.30), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales Ψ_i de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique ρ_{out} (Eq.11.22). on compare ensuite ρ_{out} à ρ_{in} .

Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération). On détermine un nouveau ρ_{in} en mélangeant ρ_{in} et ρ_{out} et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1-a) \rho_{in}^n + a\rho_{out}^n$$

Où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où a est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand ρ_{out} est égal à ρ_{in} . la densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

N.B : lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas auto-cohérent, cela signifie que l'on s'arrête à la première itération.

Références :

- [1] N. Lebga, Thèse de doctorat de Science, université de Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [2] R. M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical methods*, Cambridge University Press, (2004).
- [3] M. Bornet, R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Annealen der Physik*, Vol. **389** (1927) 457.
- [4] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.***136** (1964) 864.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) 1133.
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [7] R. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohn, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 1017.
- [8] R. M. Wentzcovitch, L. M. Cohn and P. K. Lam, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 6058.
- [9] J. A. Sanjurjo et al, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 4579.
- [10] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, *J. Phys. : condens-Matter.* **10** (1995) 7995.
- [11] Richard M. Martin, *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, (2004) 173
- [12] [http:// en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory)
- [13] J. Dobson et al, *Physical. Review. Lett* **96**, (2006) 073201
- [14] J. Tao and John P. Perdew, *Physical. Review. Lett.* **95**, (2005) 196403
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, *Physical. Review. B* **23**, (1981) 5048
- [16] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Physical. Review. Lett.* **45**, (1980) 566
- [17] [http:// cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis/thesis/node13.html](http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis/thesis/node13.html)
- [18] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, (1989) 689
- [19] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, (1980) 1200
- [20] K. Burke, J. P. Perdew, and M. Levy, in *Modern Density Functional Theory*, J.M. Seminario and P. Politzer, Eds , Elsevier, Amsterdam (1995)
- [21] A. D. Becke, *Physical. Review. A* **38**, (1988) 3098
- [22] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson, *Physical. Review. B* **40**, (1989) 1997
- [23] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **97**, (1992) 9173
- [24] D. Porezag and M. R. Pederson, *J. Chem. Phys.* **102**, (1995) 9345
- [25] D. R. Hamann, *Physical. Review. Lett.* **76**, (1996) 660
- [26] G. Ortiz, *Physical. Review. B* **45**, (1992) 328
- [27] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Schffler, P. Blaha, and K. Schwarz. *Computer Physics communications* . **126**, (2000) 294-309

Chapitre II :

LES PEROVSKITES

II.1. Introduction

Depuis plus de 50 ans jusqu'à nos jours, les matériaux pérovskites sont devenus l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche scientifique en raison des propriétés physico-chimiques remarquables. et de leur comportement optique. Ces propriétés sont sensibles à la température, la pression et aux changements de phase. Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les fluorures qui cristallisent dans la structure pérovskite, appelés fluoropérovskites, possèdent des propriétés physiques remarquables en raison de la simplicité de leur structure. Ces matériaux sont caractérisés par un large gap énergétique et une transparence dans le domaine ultraviolet, ce qui leur offre une grande potentialité pour être employés dans diverses applications technologiques tel que : la lithographie optique, l'optoélectronique, la supraconductivité et même dans le domaine médical en radiothérapie. Les propriétés essentielles de ces composés pour leurs applications technologiques dépendent en grande partie de choix des éléments A et B et de la coordination des ions dans la structure pérovskite. Par conséquent, la compréhension de diverses propriétés de ces composés est cruciale dans la compréhension de ces pérovskites.

II.2. Structure des composés pérovskites

Pérovskites prennent leur nom du minéral l'oxyde de titane de calcium de formule CaTiO_3 , qui a été découverte dans les Oural montagnes de la Russie par Gustav Rose en 1839 et porte le nom russe minéralogiste Lev Alexeïevitch Perovski (1792-1856). Cette structure usuelle a donné son nom à un type structural adopté par de nombreux matériaux synthétiques de type ABX_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$). La formule chimique générale pour les composés de pérovskite est ABX_3 , où A est un alcalino-terreux ou une terre rare, B est un métal de transition et X est généralement l'oxygène, le fluor ou un halogène. On peut également trouver l'anion X sous forme d'hydrure H. « A » et « B » sont deux cations de tailles très différentes, et X est un anion qui se lie à la fois. Les atomes « A » sont plus grandes que les atomes « B ». La structure cubique idéale de pérovskite appartient au groupe d'espace $\text{Pm } 3\text{m}$. Elle possède un motif d'une molécule par maille ($Z = 1$). Le motif cristallographique de la pérovskite ABX_3 contient 5 atomes (figure. II.1).

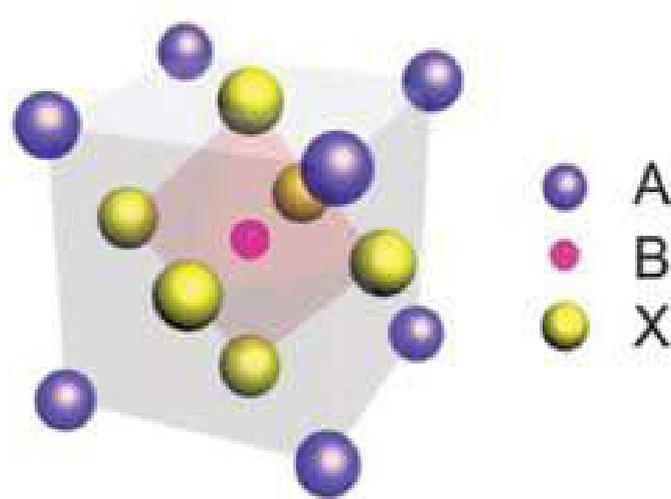


Figure. II.1 : Modèle de structure d'une pérovskite idéale.

En fonction du choix de l'origine, il ya deux façons de décrire la structure. Dans la première, A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b (1/2, 1/2, 1/2) et les atomes X se trouvent au milieu de chaque face, dans la position 3c (0, 1/2, 1/2) (Figure. II.2 (b)). Dans la deuxième façon, l'origine es déplacée d'un vecteur (1/2, 1/2, 1/2), ce qui amène A à occuper la position 1b (1/2, 1/2, 1/2), B la position 1a (0, 0, 0) et les atomes X se trouvent au milieu de chaque arrête, dans la position 3c (0, 1/2, 1/2) (Figure .II.2 (a)).

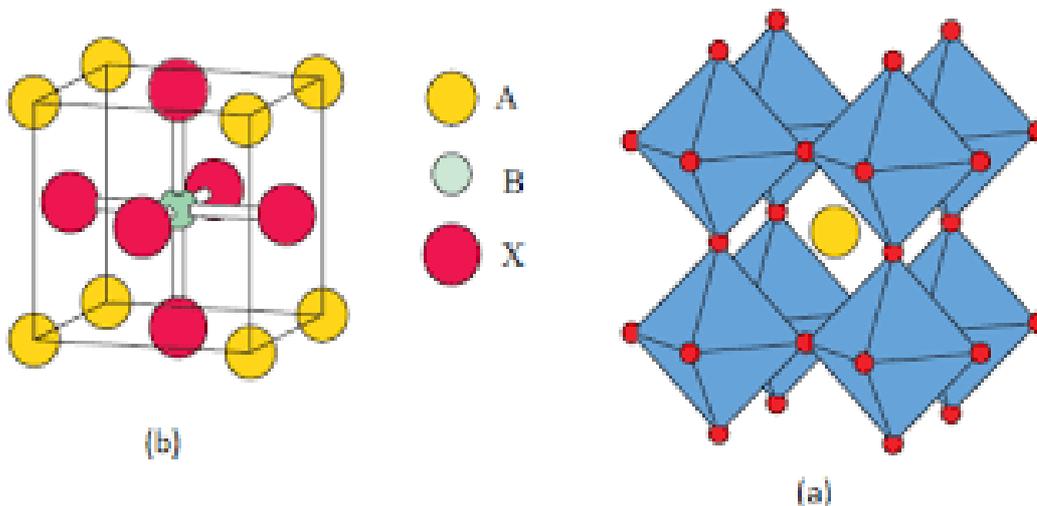


Figure .II.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX3.

La structure idéale est cubique simple dont laquelle les cations A sont entourés par 12 anions dans une coordination cubo-octaédrique, tandis que les cations B sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique.

Les anions X sont entourés par 2 cations B et 4 cations A. Figure II.3. Cependant la structure cubique idéale subit une distorsion (déterminée par le facteur de Goldschmidt ou facteur de tolérance t) qui dépend des rayons ioniques des atomes qui la composent.

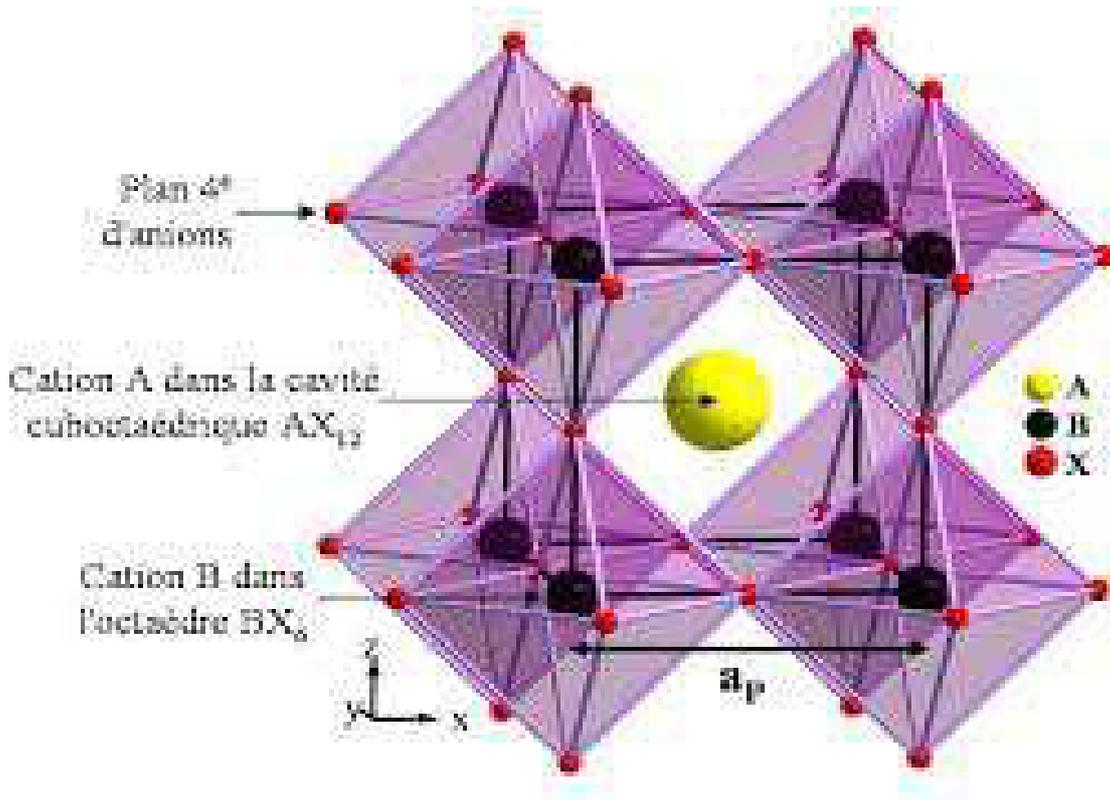


Figure II.3. : Représentation de la structure pérovskite ABX_3 idéale par le réseau tridimensionnel formé par les octaèdres $[BX_6]$ et par cubo-octaédrique $[AX_{12}]$.

Dans une structure idéale cubique où tous les atomes voisins se touchent, la distance B-X est de $a/2$ alors que celle A -X est de $a/\sqrt{2}$ [1] (a représentant le paramètre de maille).

II.3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite :

La stabilité de la structure cubique dans les fluors pérovskites ABF_3 dépend essentiellement de deux facteurs : le facteur de tolérance t et l'ionicité des liaisons anions-cations.

II.3.1. Facteur de tolérance t :

Le facteur de tolérance (t) a été défini par Goldschmidt (1926) [2]. Ce facteur est très important pour la plus part des fluors pérovskites, car on sait que la taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite soit stable ou non et aussi pour l'existence des distorsions. Pour le facteur de tolérance t en utilisant les rayons ioniques où R_A , R_B , et R_F sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de F, $d(A-F)$ et $d(B-F)$ sont les distances cation-fluore.

On peut alors écrire :

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d_{A-F}}{d_{B-F}} \quad \text{Ou} \quad t = \frac{R_A + R_F}{\sqrt{2} * (R_B + R_F)}$$

D'après ce critère, la structure cubique idéale correspond à un facteur de tolérance très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06 [3,4]. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau II.1.

Tableau. II.1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance

$t < 0.75$ ilménite	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite			$t > 1.06$ Hexagonal
	$0.75 < t < 0.96$ Distorsion orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ Distorsion Cubique	

II.3.2. L'ionicité des liaisons anions-cations :

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une composition ABX_3 est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling [5].

Où : sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et X, B et X. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO₃ [6].

L'ionicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

$$\overline{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2}$$

Où χ_{A-X} et χ_{B-X} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A, B et les oxygènes ou halogènes associés. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi les pérovskites à base de plomb du type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO₃ et SrTiO₃ [7].

II.4. Synthèse des composés fluoro-pérovskites

Les fluoro-pérovskites sont synthétisés par différentes méthodes, entre autres : la technique de croissance cristalline Czochralski ou par réaction à l'état solide. Cependant, la méthode Czochralski [8] reste la plus utilisée car elle nous permet d'obtenir des monocristaux de grande taille.

II.4.1 . La méthode Czochralski

Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin (Figure III.5), ou à défaut, une tige de platine, animé d'un mouvement de rotation à la surface du matériau fondu dans un creuset dont la température est proche de sa température de fusion. Par capillarité, le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur.

Le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut, à des vitesses de recristallisation de l'ordre de 0.6 à 2.5 mm/h. L'interface triple est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe. Dans de bonnes conditions, la totalité de la masse ainsi extraite du bain forme un monocristal [9,10] (figure III.6).

II.5. Application technologique des matériaux pérovskites

Les pérovskites jouent un rôle important dans la technologie de l'industrie. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs [11], les appareils à micro-ondes [12], les manomètres et l'électronique ultrarapide [13]. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées [14], elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité) [15], accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) [16] et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance) [17]. Les pérovskites avec les ions de métaux de transition (MT) occupants le site B, montrent une variété énorme de propriétés électroniques ou magnétiques intrigantes [18]. Cette variété est non seulement liée à leur flexibilité chimique, mais également au plus grand degré relié au caractère complexe que les ions de métaux de transition jouent dans certaines coordinations avec l'oxygène ou les halogénures [19]. Tandis que le magnétisme et les corrélations électroniques sont habituellement liés aux couches d'électrons 3d non remplies, des propriétés diélectriques prononcées sont reliées aux couches d'électrons 3d remplies [20]. Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes [21], les colorants non polluants [22], les cellules photovoltaïques [23] ou les piles à combustibles [24]. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés, pour cette raison A.Reller et T. Williams les ont appelées les caméléons chimiques « Perovskites - chemical chameleons » [25].

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux familles de matériaux pérovskites de type ABF_3 tel que Le fluoro-pérovskite cubique $RbBaF_3$ a récemment attiré l'attention en raison de leur structure cristalline simple aux propriétés physiques importantes. Nishimatsu et al. [26] ont réalisé des études de structure de bande de premiers principes sur $RbBaF_3$ en utilisant l'approximation de densité locale (LDA) avec la méthode pseudopotentielle [2]. Les auteurs ont établi que ces matériaux peuvent être utilisés dans la fabrication de lentilles dans les steppers de lithographie optique.

Référence

- [1] .P. Coppins and V. Eibschutz, *Acta Crystallogr.* **19**, 524 (1965).
- [2].V.M. Goldschmidt, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad.Oslo I. mathemat.Naturwiss. Klasse N°8* (1926).
- [3].J.M. Haussonne, *Céramiques pour l'Electronique et l'Electrotechnique*, **272**, 114 (2002).
- [4].J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, *Phys. Rev. B* **68**, 13 (2003).
- [5].B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **70**, 212 (2004).
- [6].S. C. Miller and W. F. Love, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups*,(1967).
- [7] .T. R. ShROUT and A. Halliyal. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 704-711 (1987).
- [8] .G.A. Sycheva, *Glass Physics and Chemistry* **24** (5) 406-410, (1998).
- [9] .T.fukuda, K. shimamura, A Yoshikawa and E.G. Villora *OPTO-Electronics Review* (2),109-116 (2001).
- [10] R. D. Shannon: *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- [11].H. Bali, and B. Raveau, *Mat. Chem.and Phys.*, **8**, 469 (1983).
- [12].] G. Demazeau, *J. Développements Technologiques et Scientifiques*, **12**, 933 (2009).
- [13].M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier, and C. Schlenker, *J. Chim. Sol.* **47**, 113 (1983).
- [14]. S. Gariglio et J.M. Triscone, *Compte Rendu Physique*, **59**, 1 (2011).
- [15]. R. Von Der et al. *solides State Communications*, **3**, 151 (1979).
- [16].P. Guillaume et al. *Comptes Rendus Chimie*, **12**, 731 (2009).
- [17].Chun-lian Hu et al. *Solide State Communications*, **149**, 334 (2009).
- [18].S. Nirpendra, J. R. Yul, *Journal of the Korean Physical Society*, **53**, 806 (2008).
- [19].J.P. Monthéard et al. *European Polymer Journal*, **12**, 1158M, (1988).
- [20].Site web :www.newtonphysics.on.ca/info/author.htm.
- [21].Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, and B. Delmon, *Powder Technology*, **7**, 21 (1973).
- [22].J. G. Mc Carty and H. Wise, *Catal. Today* **8**, 231 (1990).
- [23].A. Kunioka and Y. Sakai, *Solid-State Electronics*, **8**, 961 (1965).
- [24].N. Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 563 (1993)
- [25].A. Reller, T. Williams, *Chemistry in Britain*, **25**, 1227 (1989).

- [26] T. Nishimatsu, N. Terakubo, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, D. A. Pawlak, K. Shimamura, T. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys. 41, L365 (2002).
- [27] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, 41, 7892 (1990).

Chapitre III :

*Prédiction des propriétés Physiques de
l'alliage RbBaF_3*

Chapitre III

Etude des propriétés Physiques de l'alliage RbBaF₃

III.1. Introduction

Dans ce travail nous avons étudié le composé fluor pérovskite de type ABF₃ (A= Rb), et (B= Ba) tel que les atomes de Rubidium (Rb) occupent les sommets de cube, et baryum (Ba) occupent les centre et les atomes du fluor (F) les centres des faces du cube, la figure (.III.1) représente la structure cristalline du composé RbBaF₃.

Les positions atomiques sont :

$$\text{Rb} : (0, 0, 0) ,$$

$$\text{Ba} : (1/2, 1/2, 1/2) \text{ et}$$

$$\text{F} : (1/2, 0, 0) , (0, 0, 1/2) \text{ et } (0, 1/2, 0) .$$

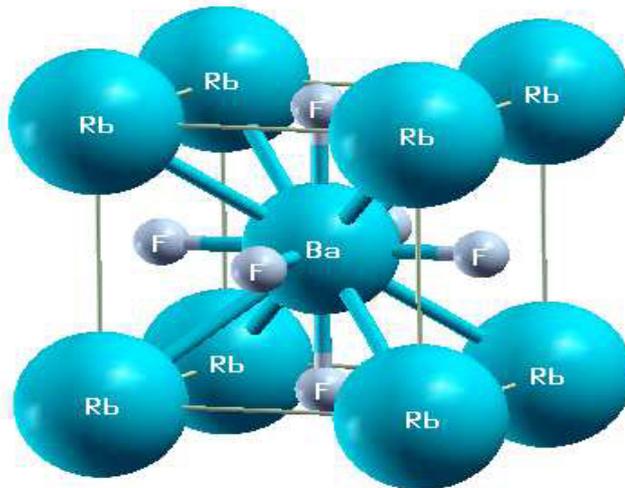


Figure (.III.1.): La structure cristalline du composé RbBaF₃

III.2. Détails de calcul :

Ces dernières années, un intérêt croissant s'est manifesté pour les matériaux de structure pérovskite et plus spécialement pour les composées fluor-pérovskite.

Dans notre travail, nous avons effectué, sur le matériau de type pérovskite RbBaF₃ des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1]. En utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées et a potentiel total plus les orbitales locales (FP-LAPW+lo) [2,3]. Cette dernière est implémentée dans le code Wien2k [4]. L'énergie d'échange et de corrélation est traitée par des approximations : l'approximation de la densité locale de LDA [5], l'approximation du gradient généralisé GGA [6]. Etant donné que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie, nous avons utilisé pour le calcul des propriétés électroniques. Une autre approximation, celle Engel-Vosko (EV-GGA)[7]. Cette dernière approche notée (EV-GGA) fournit les meilleurs gaps. Ces composés cristallisent dans la structure cubique appartenant au groupe spatial Pm3m.

Les fonctions de base sont des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin) jusqu'à $l_{\max} = 10$, quant la densité de charge de l'expansion de Fourier est à $G_{\max} = 12$ (u.a)⁻¹ et en série de fourier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure $R_{\text{mt}} * K_{\max} = 7$, Le paramètre $R_{\text{mt}} * K_{\max}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où R_{mt} est le plus petit rayon muffin tin et K_{\max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Du fait l'énergie total dépend du nombre de points spéciaux, on a utilisé la technique des

points spéciaux de Monkhorst et Pack [8]. En développant le calcul par 35 points spéciaux pour le composé, les configurations électroniques pour le composé RbBaF₃ sont: Rb:[Kr]5s¹ , Ba:[Xe]6s² , F: [He] 2s² 2p⁵. Les différents paramètres d'entrés utilisés dans ces calculs sont (les Rmts, les K-point, les Rmt*Kmax) classés dans le Tableau (.III.1.).

Tableau(.III.1.): Les différents paramètres d'entrés utilisés dans ces calculs (les Rmts, les K-point, les Rmt*Kmax).

<i>Les différents paramètres</i>			
Cubique (221-Pm3m)	Rmt	K-points	Rmt*Kmax
RbBaF ₃	Rb =2.50 Ba =2.21 F = 2.21	35	7

Les résultats obtenus pour la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux et en fonction du nombre d'ondes planes $R_{mt} * K_{max}$ sont représentés par la figure (.III.2.), Les paramètres de réseaux, les modules de compressibilité et leurs premières dérivées sont calculés par ajustement de la courbe qui représente la variation de l'énergie en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [9].

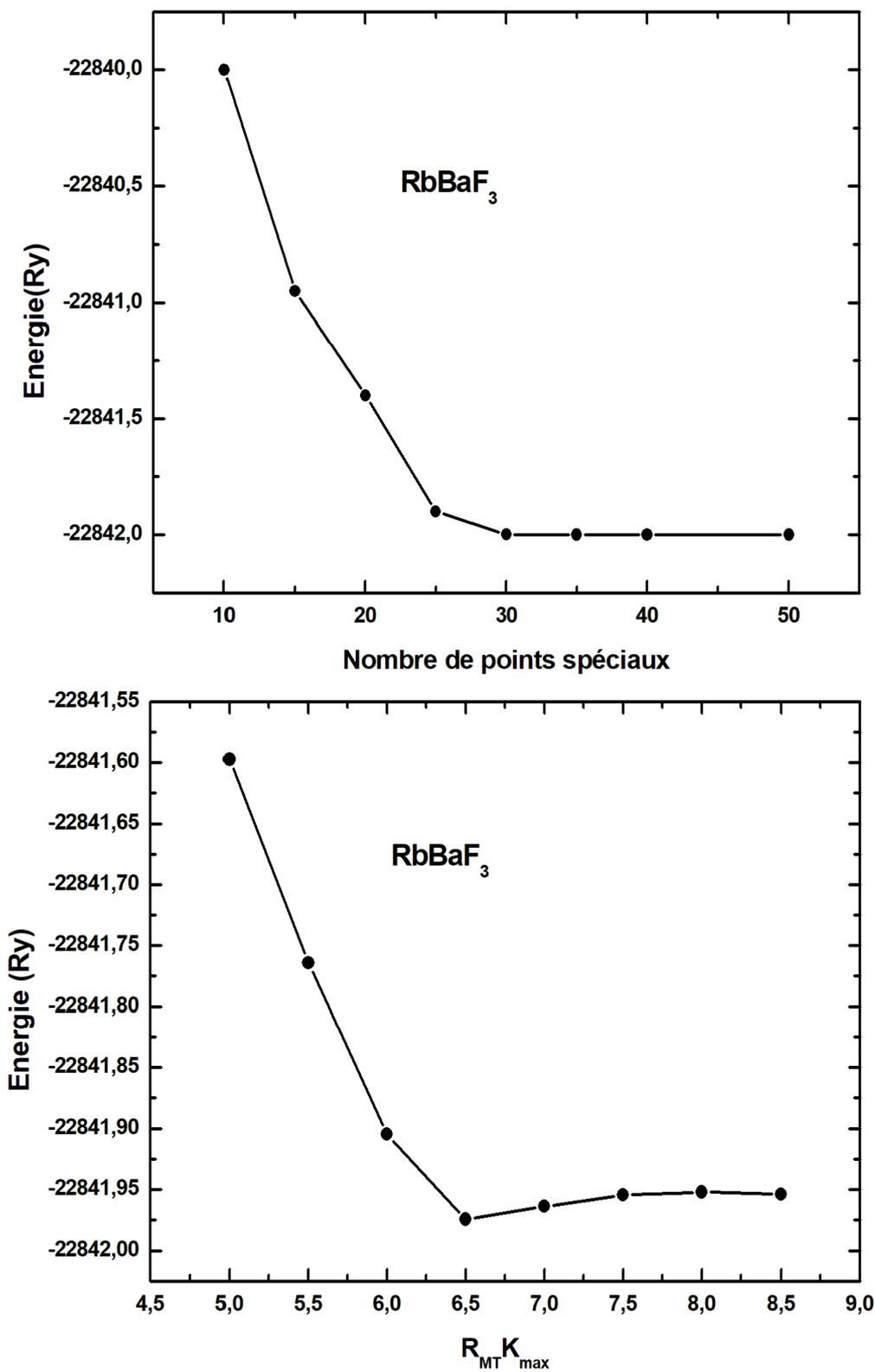


Figure (.III.2.) : La variation de l'énergie en fonction de nombre de points et en fonction de $R_{MT} * K_{max}$ GGA.

III. 2.1. Etude des propriétés structurales :

Dans cette première partie, nous sommes intéressés par la détermination des propriétés structurales à l'équilibre (tel que le paramètre du réseau a_0 ; le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'), Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale $E_{tot}(V)$ en fonction du volume, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' sont déterminés en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [9]:

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

Où : E_0 : représente l'énergie correspondante au volume V_0 .

B_0 : Le module de compressibilité qui est déterminé par la courbure de la courbe de l'équation (.III.1.) selon l'équation (.III.2.).

B' : La dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression qui est déterminée par l'équation (.III.3.).

V_0 : est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre du réseau a_0 à l'état fondamental.

$$B = B_0 = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (.III.2.)$$

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

Les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé est représentée par la figure (.III.3.) . Les résultats obtenus pour le paramètre de maille d'équilibre $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B' sont reportés dans le tableau (.III.2.).

Tableau (.III.2.) : Les paramètres de maille d'équilibres $a_0(\text{Å})$, les modules de compressibilité $B_0(\text{Gpa})$ et leurs dérivées B' , du composé RbBaF₃, calculés par LDA et GGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

RbBaF ₃	$a_0(\text{Å})$	B_0 (Gpa)	B'
Notre Calculs(LDA)	4.9457	41.7078	4.9991
Notre Calculs (GGA)	5.1074	31.7956	4.6092
Théories	4.9568 ^a , 5.1139 ^b	32.276 ^b	4.704 ^b

^aRef. [10], ^bRef. [11].

Nos résultats sur le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 obtenus par la méthode (FP-LAPW+lo) à partir l'approximation GGA, est ; légèrement sous-estimé au donnée théorique [11], de l'ordre de 0.127% et une légère surestimation de l'ordre de 3.038% au donnée théorique [10]. avec l'approximation LDA sont inférieurs à ceux trouvés théoriquement [10] et [11], Cette sous-estimation sont de l'ordre de 0.223% et 3.29% respectivement.

Le module de compressibilité adopte un comportement contraire au paramètre du réseau par rapport aux approximations utilisées, il est surestimé par l'approximation LDA et sous estimé par l'approximation GGA. Ce surestimation par rapport à théorique [11]est de l'ordre de 29.22%, tandis que le sous estimation par rapport à ce même valeur théoriquement [11] est d'environ 1.488% .

Notons que nos valeurs du paramètre de réseau à l'équilibre sont considérablement proche des données théorique . Cet accord s'explique par l'utilisation de la même approche de calcul.

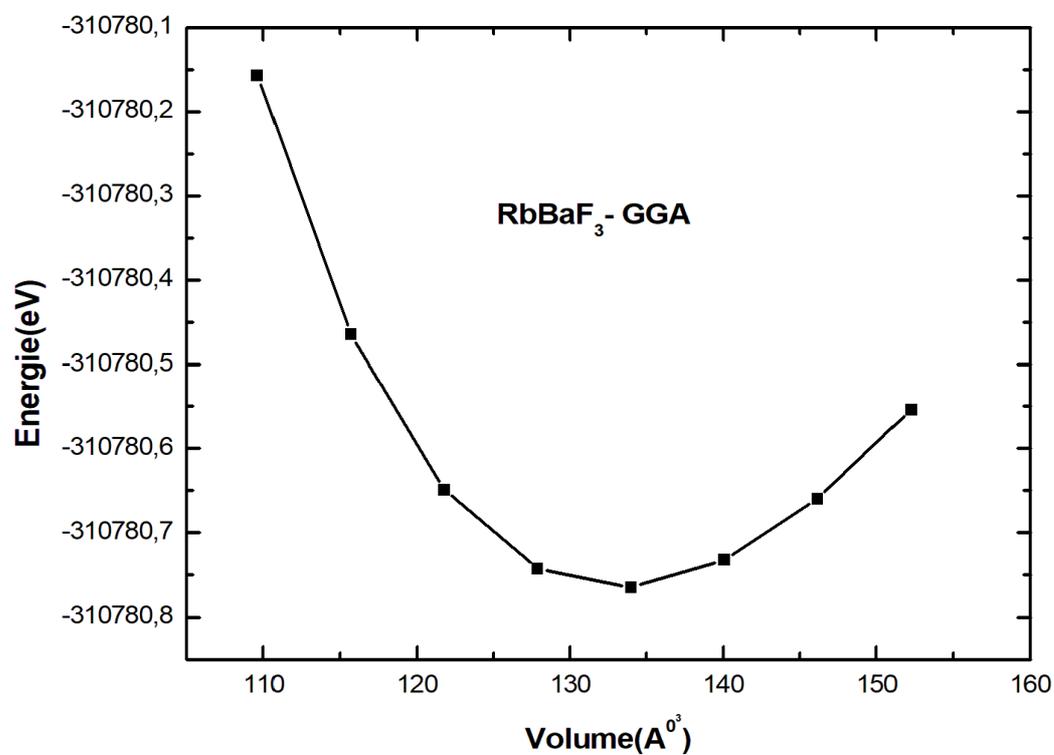
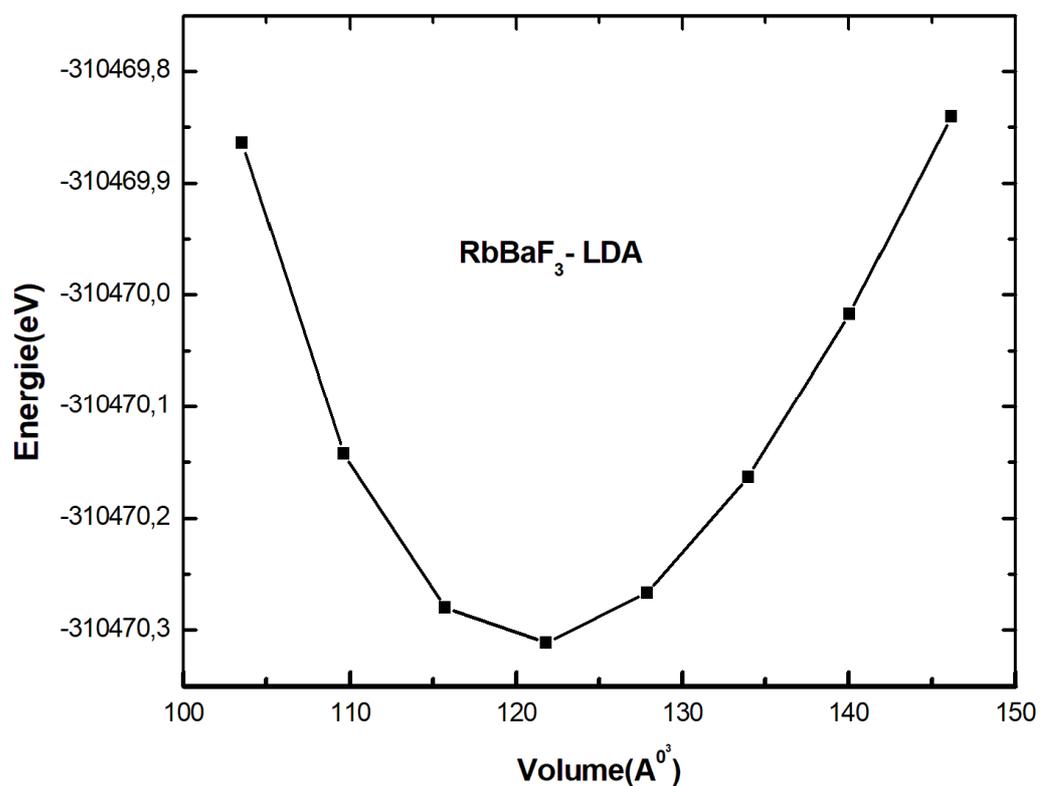


Figure (. III.3.): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé RbBaF₃ en utilisant la GGA et LDA.

III.3. Etude des propriétés électroniques :

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et la densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

III.3.1. Structure de bande

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

La figure (.III.4.) montre les structures de bandes de composé RbBaF₃ calculé le long des lignes de plus haute symétrie a été réalisé par la méthode FP-LAPW+LO en utilisant les approximations : LDA, GGA et EV-GGA.

Nous constatons que pour le matériau RbBaF₃ présente un gap direct, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie Γ . On considère ce matériau comme de isolant.

Tous les résultats des gaps d'énergie obtenus à partir des trois approximations sont regroupés dans le tableau (.III.3.) et comparés avec d'autres calculs théoriques et expérimentaux.

On remarque:

- ❖ Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une similarité topologique.
- ❖ Le RbBaF₃ a un gap direct dans la direction (Γ - Γ). Donc, il est considéré comme un isolant a cause de large gap . Il est clair que la

valeur de gap d'énergie calculée avec EV-GGA (5.2279eV) montre une amélioration significative par rapport à GGA (4.8039eV) et LDA (4.4491eV). On notera que nos résultats obtenus avec EV-GGA sont surestimés avec les résultats théoriques 4.39eV(LDA) [10] , 4.46 (LDA) [12] et 4.90(GGA) [11] .

- ❖ On remarque que la modification apportée par l'approximation EV-GGA apparait surtout dans les bandes de conduction.
- ❖ On remarque que ce composé présente un large gap énergétique qui une caractéristique commune des fluors pérovskites.
- ❖ Le spectre de structure de bande du RbBaF₃ montre que la partie supérieure de la bande de valence entre -1.47eV et le niveau de Fermi E_F , présente l'interaction électrostatique entre les trois atomes de Fluor présents dans la maille unitaire et au champ cristallin. Cette partie de la bande de valence dérive des états F- 2p.
- ❖ En ce qui concerne la région de conduction, on voit clairement la localisation au point de symétrie Γ .
- ❖ Cette dernière partie de la bande de conduction est dominée principalement par les états d pour Ba et Rb.

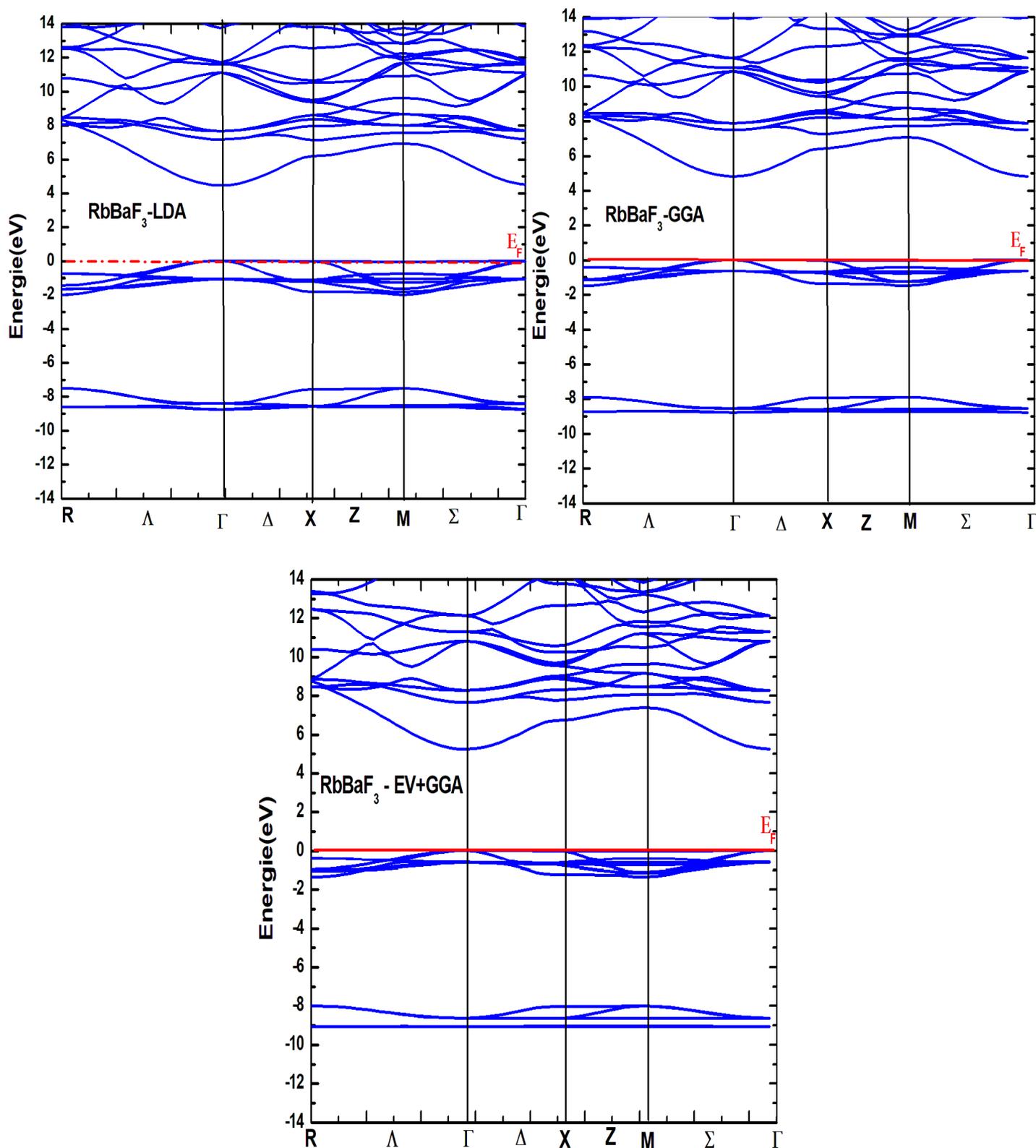


Figure (.III.4.): Structures de Bande électronique du composé RbBaF₃, calculé avec le LDA, GGA et EV-GGA.

Tableau (.III.3.): les valeurs expérimentales et théoriques des différents gaps Du composé RbBaF₃.

Gaps énergétiques (eV)				
RbBaF₃	Γ-Γ	R-R	X-X	M-M
LDA	4.4491	8.8488	6.2082	6.9713
GGA	4.8039	8.6652	6.4353	7.0885
EV-GGA	5.2279	8.8549	6.7203	7.3931
Gaps énergétiques(eV)	^a 4.39eV (LDA) ^b 4.46 eV (LDA) ^c 4.90eV(GGA)	^a 8.80(LDA) - ^c 9.00(GGA)	^a 6.14 (LDA) - ^c 6.60(GGA)	^a 6.87(LDA) - ^c 7.30(GGA)

^aRef. [10], ^bRef. [12], ^cRef. [11].

III.2 .3.2.Densités d'états totaux et partiels (DOS) :

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS) on peut déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Les figures (.III.5-III.6.), illustrent les densités d'états totales et partielles de composé RbBaF₃ obtenues par l'approximation EV-GGA.

Ces Figures, montrent clairement l'existence de trois régions distinctes séparées par le gap énergétique de composé RbBaF₃.

- ❖ Pour RbBaF₃, la première région est localisée à environ [-9.21, -8.94eV], elle est composée principalement des états 4p-Ba et 4p-Rb.
- ❖ - La seconde région comprise entre [-1.47 eV, 0eV] est dominée par les états F 2p.

- La troisième bande comprise entre [7.63 eV, 10.88eV], est constituée par les états 3d-Ba et 3d-Rb.
- La dernière région [11 eV, 13.33eV], est une bande de conduction constituée principalement par des états (4f+3d)- Ba .

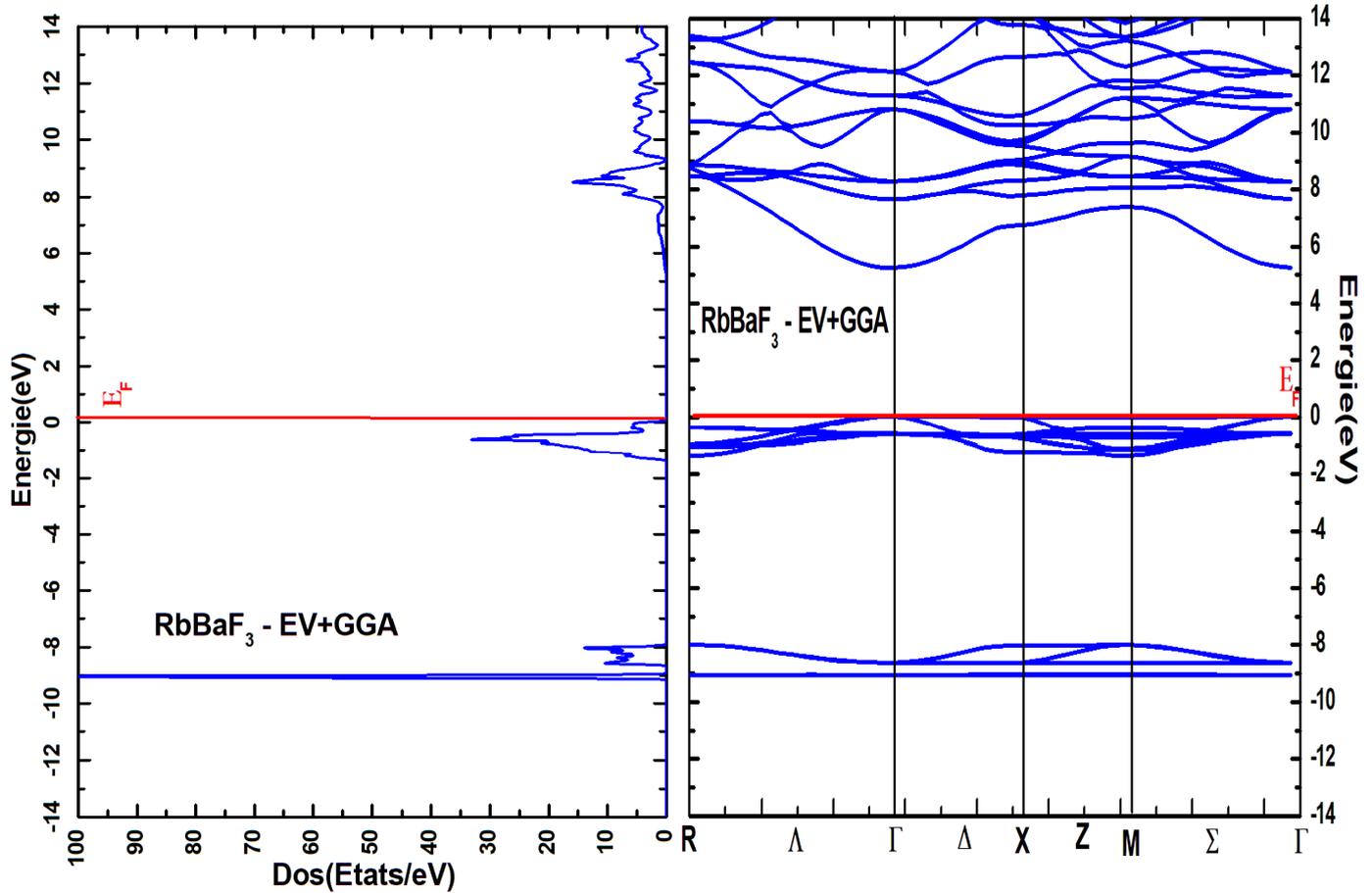


Figure (.III.5.): Structures de Bande et densité d'états totale du composé RbBaF₃ en utilisant EV-GGA.

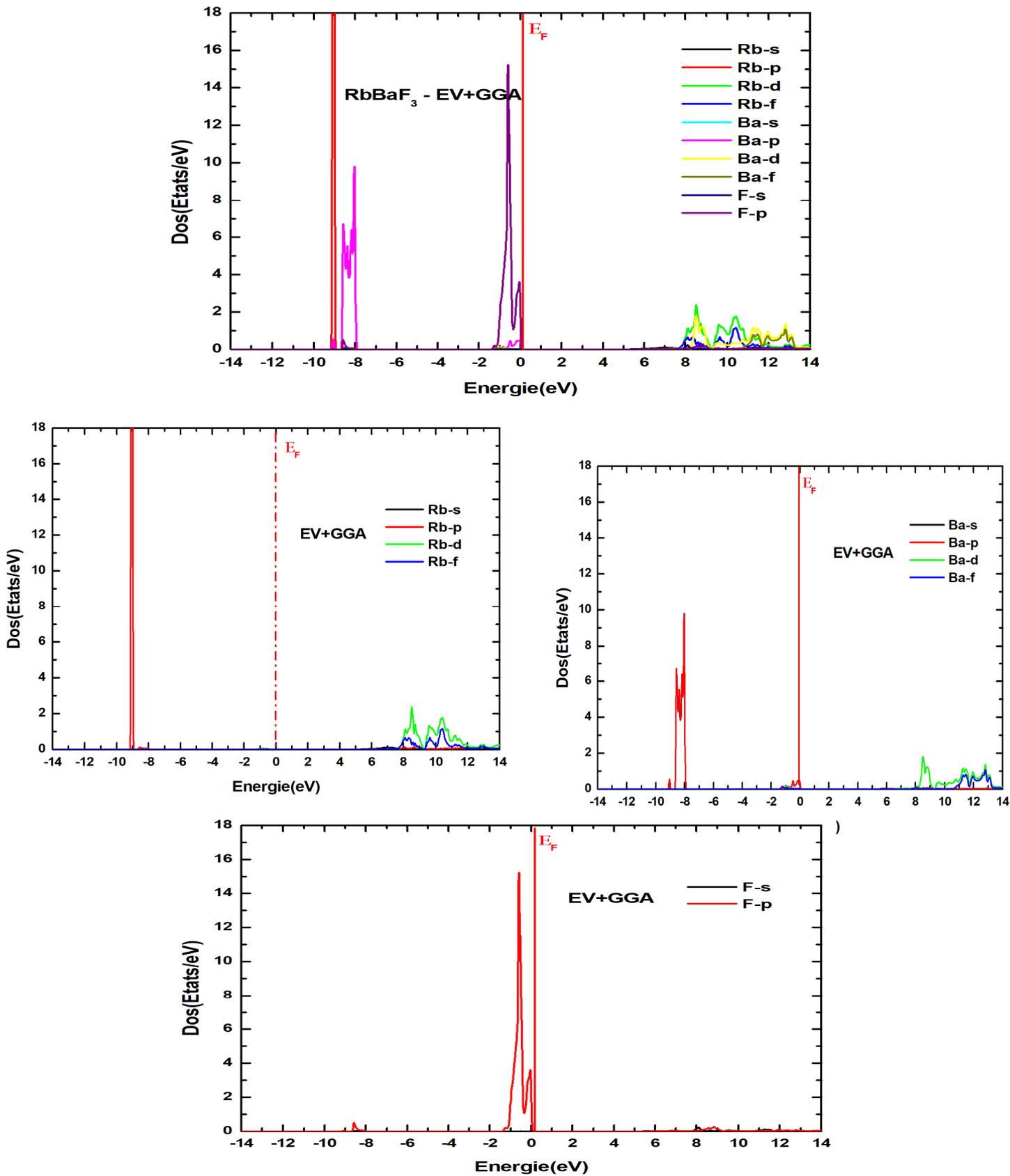


Figure (.III.6.): Densité d'états totale et partielle du RbBaF₃ en utilisant le EV-GGA.

III.3.3. 3. Densité de charge électronique

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur les liaisons dans le matériau, à savoir le caractère ionique ou covalent de la liaison. Pour mieux comprendre les caractères des liaisons chimiques dans RbBaF₃, nous avons obtenu une distribution de densité de charge d'espace d'électrons dans la cellule unitaire calculée dans le plan (110) Figure(.III.7.). La distribution de la densité de charge autour d'ions F, Ba et Rb sont sphérique, cependant l'aspect circulaire autour de l'atome F est légèrement modifié en raison de la polarisation induite par la présence d'un atome Ba. Par conséquent, le lien Ba-F a un caractère significatif covalent en raison de l'hybridation entre les états Ba"3d" et F "2p" comme indiqué dans le haut de la bande de valence dans le spectre de la densité d'états.les liaison ionique entre Rb-F en raison de l'hybridation entre les états.

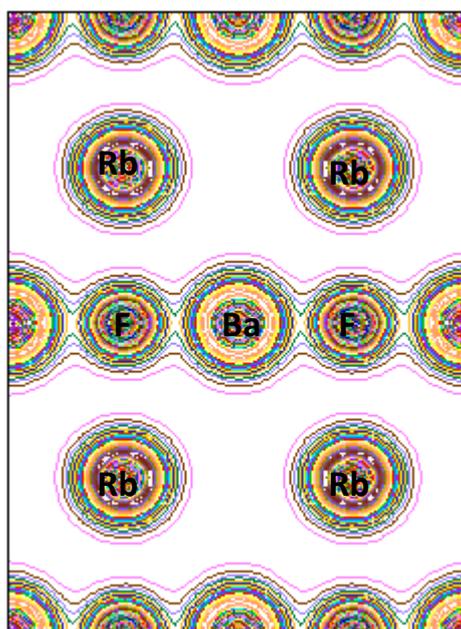
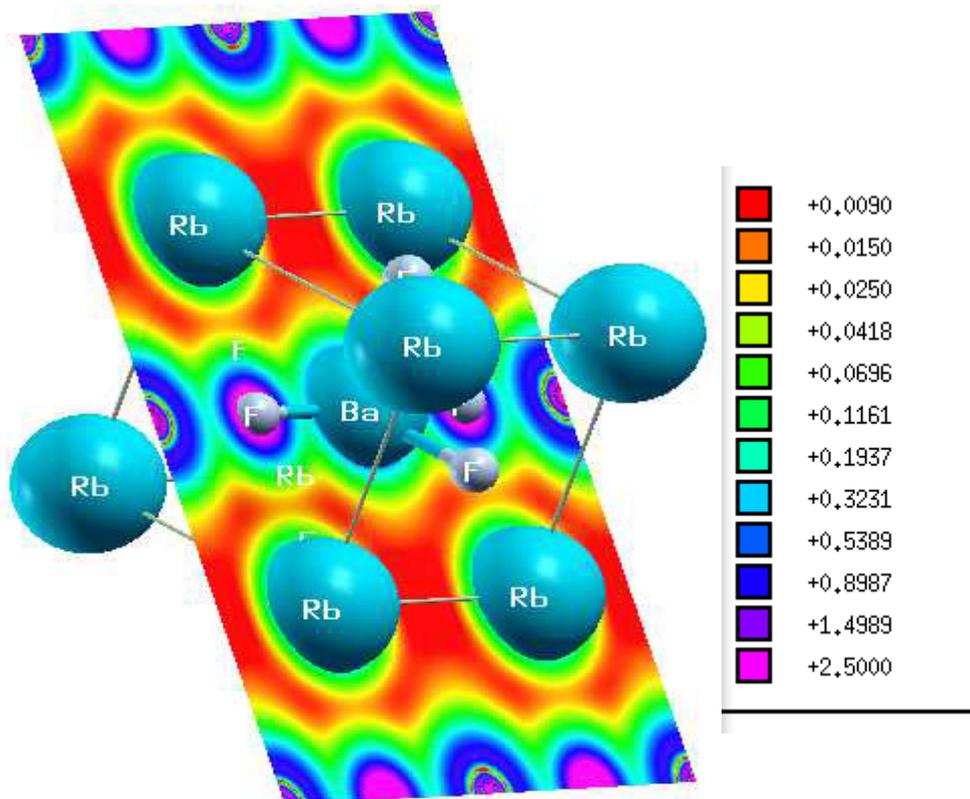


Figure (.III.7.): La densité de Charge du RbBaF₃ dans le plan (1 1 0) .

III.4. Propriétés Optique

L'étude des propriétés optiques des cristaux semi-conducteurs, est consacrée à la compréhension des phénomènes d'interaction d'une radiation lumineuse avec la matière, notamment l'interaction des photons avec le solide. Dans cette partie on étudie les différentes propriétés optiques du matériau BaLiF₃ qui présente un intérêt technologique très important à cause de leurs applications en optoélectroniques.

III.4.1. la fonction diélectrique

Plusieurs propriétés optiques comme par exemple la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption etc....sont reliés a la structure de bande du cristal. la plupart de ces propriétés peuvent être déduit de la fonction diélectrique complexe [13-14] par des relations appropriées.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega) \quad (.III. 4.)$$

Ou $\varepsilon_1(\omega)$ est la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire de cette fonction, sont calculés a partir de l'équation suivante:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int \langle i|M|j \rangle^2 f_i (1 - f_i) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (.III. 5.)$$

Ou M est la matrice dipôle, i et j sont respectivement les états initiaux et finaux, f_i est la fonction de distribution de Fermi assurant seulement les transition des états occupé et inoccupés qui sont calculés et $\delta(E_f - E_i - \omega)$ est la condition pour la conservation de l'énergie totale.

La sommation sur la zone de brillouin est calculée en utilisant une interpolation linéaire sur la maille des points distribués uniformément, c'est -a-dire, la méthode du tétraédre. La partie réelle de la fonction diélectrique, c'est -a-

dire $\varepsilon_1(\omega)$ est obtenue par la transformation de relation Kramers Kronig [15-16];

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (.III.6.)$$

Où p implique la principale valeur de l'intégrale. Le reste des propriétés optiques, telles que La constante diélectrique statique $\varepsilon(0)$ de la fonction $\varepsilon(\omega)$ qui présente un intérêt technologique très important, l'indice de réfraction $|\varepsilon_1(0)|^{\frac{1}{2}}$ à la fréquence ($\omega = 0$) et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ ainsi que la réflectivité $R(\omega)$ sont obtenues facilement à partir de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)$ ont été calculés et sont regroupés dans le Tableau (.III.4). Nous avons utilisé l'approximation de EV-GGA qu'elle produise des énergies gaps proche à l'expérience et théorique.

Les figures (III.8.) montrent la variation de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, dont l'énergie varie de 0eV jusqu'à 30eV.

Tableau (.III.4.): Différents propriétés optiques statiques.

RbBaF₃	$\varepsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$
Nos résultats	2.017	1.420	0.028

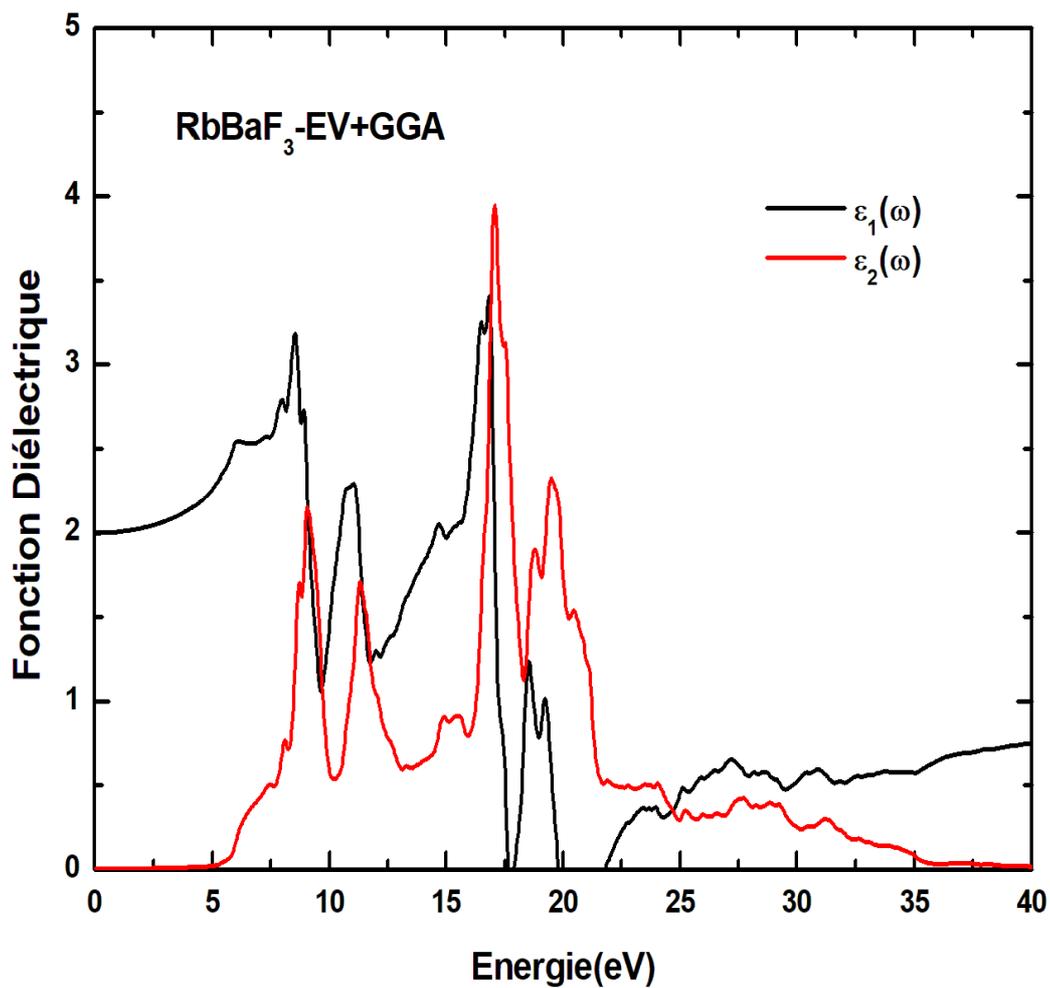


Figure (.III.8.) : Calcul de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour RbBaF₃ .

A partir de ce courbe nous avons déterminé la valeur statique de la fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(0)$ et sont regroupée dans le tableau (.III.4.) Nous remarquons également que pour le matériau, l'intensité maximale de $\varepsilon_1(\omega)$ coïncide 8.46eV pour RbBaF₃. Quand on analyse les pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de ce matériau on a :

- ❖ le seuil de pic est localisé á niveau d'énergie 5.23eV qui relié a la transition directe $\Gamma_{1V} - \Gamma_{1C}$ entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction. Il est suivi par un pic principal est localisé á niveau d'énergie 9.20eV qui relie a la transition direct $X_{2V} - X_{3C}$ entre la deuxième bande de valence et la troisième bande de conduction au dessus de l'énergie de fermi au niveau du point X et avec la transition $M_{1V} - M_{4C}$.
- ❖ ce dernier pic suivi par des pics situé aux niveaux d'énergies 11.39eV , 15.29eV, 17.00eV, 18.79eV, et 19.44eV respectivement. le premier pic est relié á une transition $\Gamma_{1V} - \Gamma_{5C}$ et la transition $X_{1V} - X_{6C}$.Le seconde correspond á une transition $X_{3V} - X_{9C}$ et une transition $\Gamma_{1V} - \Gamma_{9C}$, le troisième pic est relie a une transition $M_{1V} - M_{10C}$. le quatrième pic dús á une transition $X_{3V} - X_{15C}, M_{1V} - M_{19C}$ le cinquième pic dús á une transition $R_{1V} - R_{10C}$.

III.4.2. L'indice de réfraction:

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (.III.7.)$$

Cette quantité (III.7) peut être obtenue facilement car on connaît la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

L'indice de réfraction réelle $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ peuvent être donnés par les deux équations suivantes:

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (.III.8.)$$

$$k(\omega) = \left[-\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (.III.9.)$$

La Figure (.III.9.) montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie. Dans le Tableau (.III.4.), nous avons reportés la valeur que nous avons obtenues pour le constant diélectrique statique par la méthode des ondes planes linéairement augmentés (LAPW+lo) sous le code wien2k, en utilisant l'approximation EV-GGA. L'indices de réfraction statique $n(0)$ est 1.420 pour RbBaF₃. On constate que l'indice de réfraction croit avec l'augmentation de l'énergie jusqu'à atteindre un maximum 16.92eV, puis commence à diminuer.

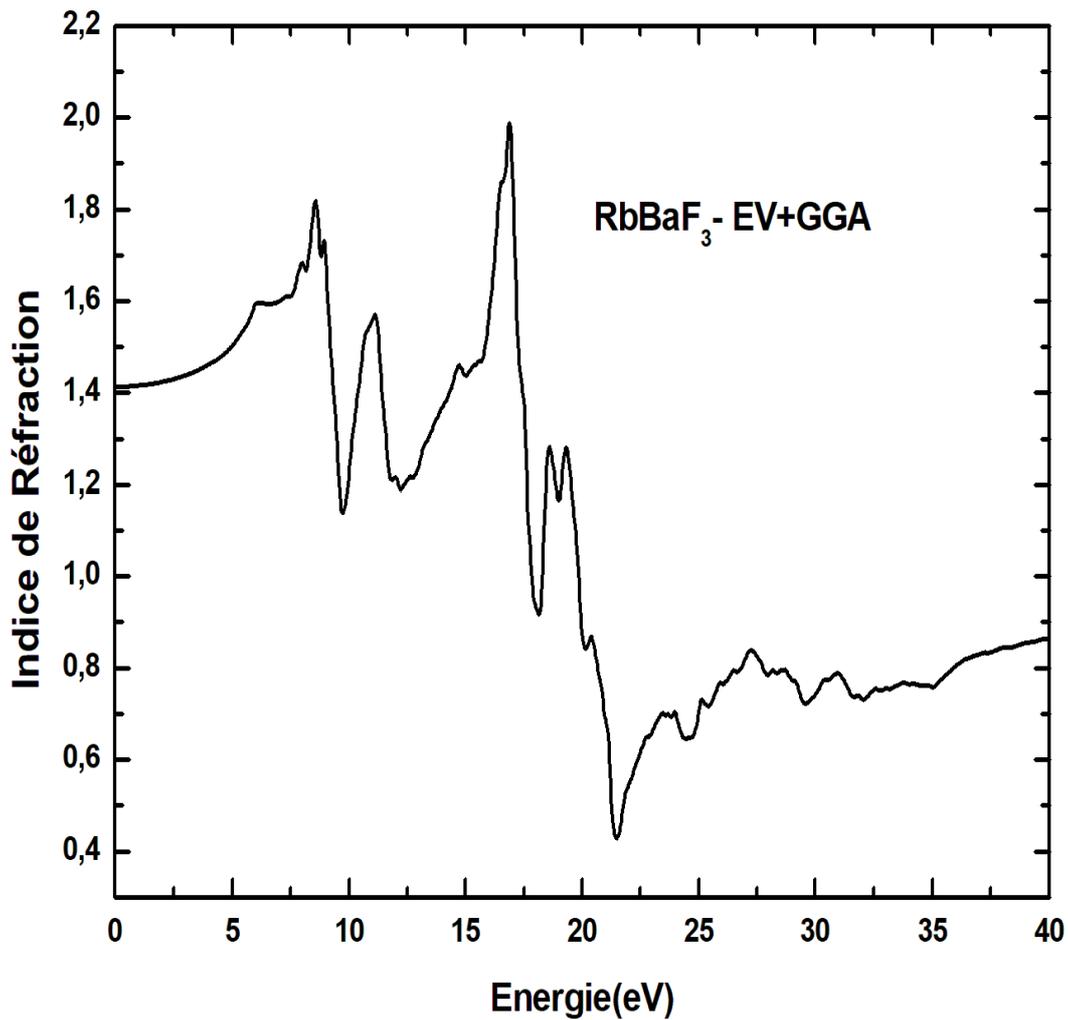


Figure (.III.9.) : l'indice de réfraction en fonction de énergie du RbBaF₃ .

III.4.3. Le coefficient d'absorption:

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide, il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction par la relation:

$$\alpha(\omega) = 2\omega k(\omega) \quad (.III.10.)$$

Donc $\alpha(\omega)$ peut être calculé aussi à partir de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant l'équation (III.9) par la relation :

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (.III.11.)$$

Le coefficient d'absorption des nos matériaux est représenté en fonction de l'énergie sur la Figure (.III.10.). La limite d'absorption fondamentale commence a partir d'environ 5.29eV pour le RbBaF₃ . On observe presque une coïncidence entre les positions des ces pics d'absorption et celles des pics du spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

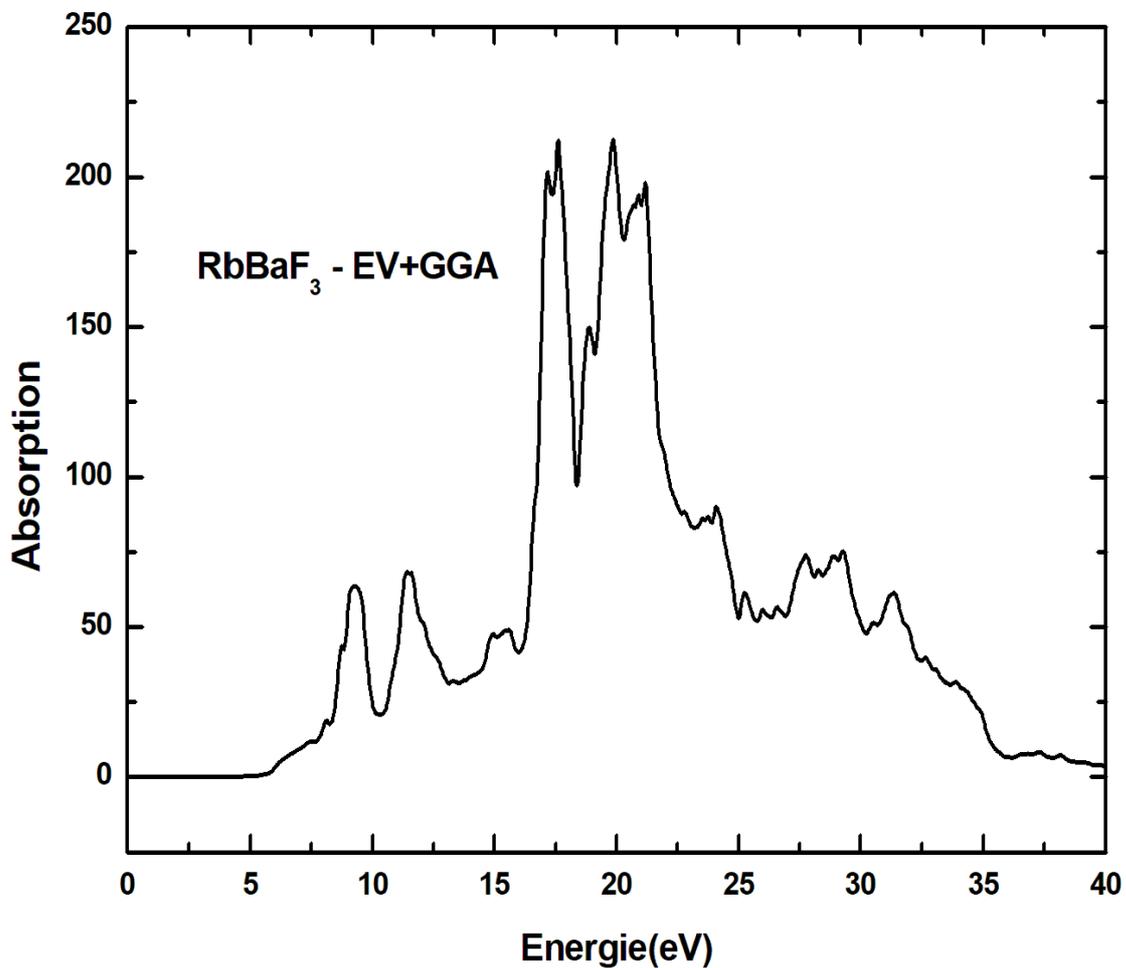


Figure (.III.10.) : l'absorption optique du RbBaF₃.

III.4.4. La réflectivité optique :

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

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega)-1]^2+k(\omega)^2}{[n(\omega)+1]^2+k(\omega)^2} \quad (.III. 12.)$$

La variation de la réflectivité optique de RbBaF₃ en fonction de l'énergie est représenté sur la figure (.III.11.). Notre analyse des spectres de réflectivité de composé présenté par la figure (III.11.), montre que la réflectivité début avec de faible pics jusqu'à la valeur d'énergie 21.22eV pour le RbBaF₃ . Dans cet intervalle d'énergie, les pics les plus intenses se situent à environ 9.12 eV, 17.57eV et 21.22eV . Ensuite, on constate une croissance de la réflectivité qui atteint la valeur maximale d'environ 34.84% . Cette réflectivité maximale se produit entre (18.46– 23.18) eV. Ce maximale de réflectivité résulte de transitions inter bandes. On remarque que ce intervalle appartient au domaine de l'ultraviolet et donc le composé peuvent servir comme matériau possible pour les rayons ultraviolets.

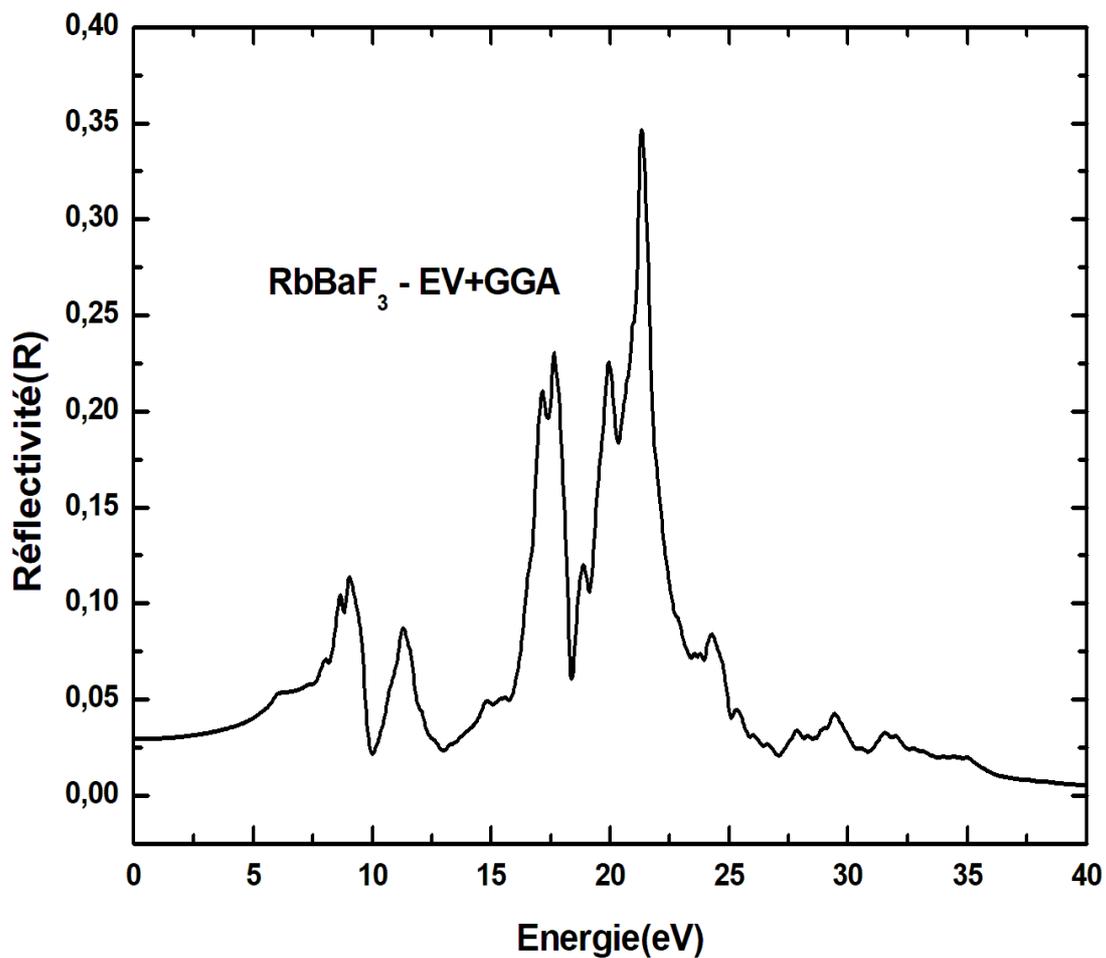


Figure (.III.11.) : la réflectivité dans RbBaF₃ .

Référence

- [1] P. Honenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 867 (1964).
- [2] K. M. Wong, S.M.Alay-e-Abbas, Y.Fang, A.Shaukat, Y.Lei, J. Appl. Phys. 114, 034901 (2013).
- [3] K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Y. Fang, Y. Lei, J. Appl. Phys. 113 ,014304(2013).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, (2001)
- [5] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 ,3865(1996)
- [7] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B47, 13164 (1993)
- [8] H.J Momkhorst, J. D Pack. Phys. Rev B13 (1976) 5188
- [9] F. D. Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 30, 5390 (1944)
- [10] S. V. Syrotyuk, V. M. Shved, Eur. Phys. J. B 88, 229 (2015).
- [11] Sandeep, D.P. Rai, A. Shankar, Materials Chemistry and Physics (2017), doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.02.005.
- [12] T. Nishimatsu, N. Terakubo, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, 29 D.A. Pawlak, K. Shimamura, T. Fukuda, Jpn J. Appl. 30 Phys. 41, L365 (2002).
- [13] M.Poumellec, R.Mercury and C.Dupas(Dunod. Paris) 1983.
- [14] W.R.L.Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. B51, 13516 (1995).
- [15] H. A. Kramers Collected Science Papers, North Holland, Amsterdam, 333(1956)
- [16] R. De.L.Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12, 547 (1926)

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques du matériau RbBaF_3 , en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées et a potentiel total plus les orbitales locales (FP-LAPW+lo) implémentée par le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre des trois approximations: l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation Engel-Vosko (EV-GGA).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales à l'équilibre en déterminant le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' . Les résultats obtenus pour le composé sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement.

Nos calculs de structures de bandes électroniques révèlent la présence d'un gap énergétique, direct au point R pour le composé qui est d'un isolant. Il faut remarquer que les valeurs des gaps énergétiques déterminées à partir des approximations LDA et GGA sont assez faibles, ceci est une limitation bien connue de la (DFT). Cependant l'utilisation de l'approximation EV-GGA a amélioré les valeurs des gaps de façon considérable, ce qui nous rapproche des résultats théoriques.

Parmi les grandeurs déterminées figurent la densité d'états totale et partielle du composé RbBaF_3 . Ces courbes ont donné une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales. Le composé a une forte liaison ionique dans Rb-F et une forte liaison covalente entre le Ba-F.

Conclusion générale

Le matériau considéré est classé comme composé à large bande interdite. La densité d'état insiste que le composé étudié présente un comportement isolant.

Pour les propriétés optiques nous avons fait des études qualitatives pour certaines constantes optiques, c'est-à-dire que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, coefficient d'extinction et la réflectivité, ont été évalués dans la gamme d'énergie (0-40) eV et nous avons identifié l'origine microscopique des principaux comportements des spectres optiques à partir des schémas de bandes. Les résultats obtenus montrent que RbBaF_3 peut être utilisé dans les dispositifs optoélectroniques à base d'UV.

Les perspectives à la suite de ce travail sont nombreuses. Il semblerait intéressant d'étudier les propriétés élastiques et thermiques de ce composé.

Résumé

Dans ce travail nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées et a potentiel total plus les orbitales locales (FPLAPW+lo), basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code de WIEN2K, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques de composé $RbBaF_3$. Le potentiel d'échange et corrélation (XC) est traité par l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation modifiée de Engel-Vosko (EV-GGA). Les propriétés structurales à savoir le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec autres résultats disponibles. Les résultats obtenus pour la structure de bandes et les densités d'états (DOS) montrent que la bande interdite (Γ - Γ) de $RbBaF_3$ est de 5.23eV, ce qui est important et donc $RbBaF_3$ est un isolant. En outre, l'utilisation du potentiel modifié de Engel-Vosko (EV-GGA) comme correction des termes d'échange et de corrélation nous a permis d'obtenir des gaps d'énergie qui sont en approche avec les résultats expérimentaux. Ainsi, ces résultats montrent une amélioration considérable par rapport à ceux trouvés en utilisant les deux approximations LDA et GGA. le résultat trouvé montre que $RbBaF_3$ peut utiliser efficacement dans les dispositifs optoélectroniques à base d'UV.

Mots clés: LDA, GGA, EV-GGA, fluor- pérovskite., Propriétés électroniques.

Abstract

In this work we have performed a theoretical study using the full potential linearized augmented plane wave plus local orbitals (FP-LAPW+lo), based on the theory of density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2K code, to determine the structural and electronic properties of $RbBaF_3$. The exchange and correlation potential is treated by the local density approximation (LDA), the generalized approximation (GGA) and the modified approximation of Engel-Vosko (EV-GGA). The structural properties such as the lattice constant, bulk modulus and pressure derivative of the modulus are in good agreement with the results available. The obtained results for the band structure and the density of states (DOS) show that the compound $RbBaF_3$, we have found from our study that the band gap (Γ - Γ) of $RbBaF_3$ is 5.23eV which is large and hence $RbBaF_3$ is an insulator. In addition, the use of the Engel-Vosko (EV-GGA) potentials as a correction of the terms of exchange and correlation allowed us to have energy gaps in approach with the experimental results. This results show a significant improvement over other theoretical work. the result found shows that $RbBaF_3$ can efficiently be used in UV-based optoelectronic devices.

Key words: LDA, GGA, EV-GGA, fluor- pérovskite, Electronic Properties.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية للمركب $RbBaF_3$ وذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية خطياً (FP-LAPW+lo) التي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT) لأجل حساب كمون التبادل و الارتباط (XC) ثم استعمال تقريب الكثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) بالإضافة إلى و تقريب Engel-Vosko (EV-GGA). إن الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة معامل الانضغاطية و مشتقه موافقة مع النتائج النظرية المتوفرة أما بالنسبة للخصائص الإلكترونية فقد بينت النتائج المتحصل عليها للبنية الإلكترونية و كثافة الحالات أن المركب $RbBaF_3$ يتميز بفجوة طاقوية مباشرة (Γ - Γ) بالإضافة إلى هذا فإن استخدامنا للتقريب الجديد (EV-GGA) لحساب الفجوات الطاقوية أثبت أن النتائج المتحصل عليها جد ايجابية مقارنة مع نتائج استعمال تقريب الكثافة الموضع (LDA) و تقريب الكثافة الموضع المعمم (GGA). فإن النتيجة المكتشفة تبين أنه يمكن استخدام $RbBaF_3$ بكفاءة في الأجهزة البصرية الإلكترونية المستندة إلى الأشعة فوق البنفسجية

كلمات البحث: LDA, GGA, EV-GGA, فليور بيروفسكايت, الخواص الإلكترونية.