

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 Computationnelle

Par

Mr . Meslem Lakhdar

Sur le thème

**Étude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques,
et optiques du composé fluoropérovskite: BaLiF₃**

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

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

Année Universitaire 2019 - 2020

REMERCIEMENTS

Nous devons en premier Lieu l'énorme remerciement à notre Dieu miséricordieux qui a permis d'acquérir un tel niveau de savoir.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à notre promoteur **Dr. Bendjedid Aicha** et note co-promoteur **Dr. Djaafri Tayeb**, pour la confiance et la haute valeur pour nous avoir proposé ce sujet, pour son encadrement, ses encouragements, ses orientations, pour ses aides, sa patience, ses conseils scientifiques judicieux, sa compétence et sa gentillesse qui nous ont permis de bien mener ce modeste travail.

Nous remercions par ailleurs vivement les membres du jury nous avoir fait l'honneur de juger notre travail et d'assister à la soutenance.

Nos remerciements s'adressent également aux Professeurs Associés : **Kouidri et Meskine**.et ainsi que mes parents qui ont m'encourager et mes frères et mes collègues.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

Ceux que j'aime le plus au monde **Mes très chère parents** qui m'ont beaucoup soutenu et encouragé jusqu'au bout et que dieu leur accorde une longue vie.

Je le dédie aussi mon encadreur Dr : Djaafri Tayeb -
Aicha Bendjedid

A mes frères abdelkader , belaid , djelloul et
mohamed

A toute ma famille, petite et grande, sans exception.

A l'ensemble des enseignants qui m'ont suivi durant mes années d'études, de primaire jusqu'à l'université

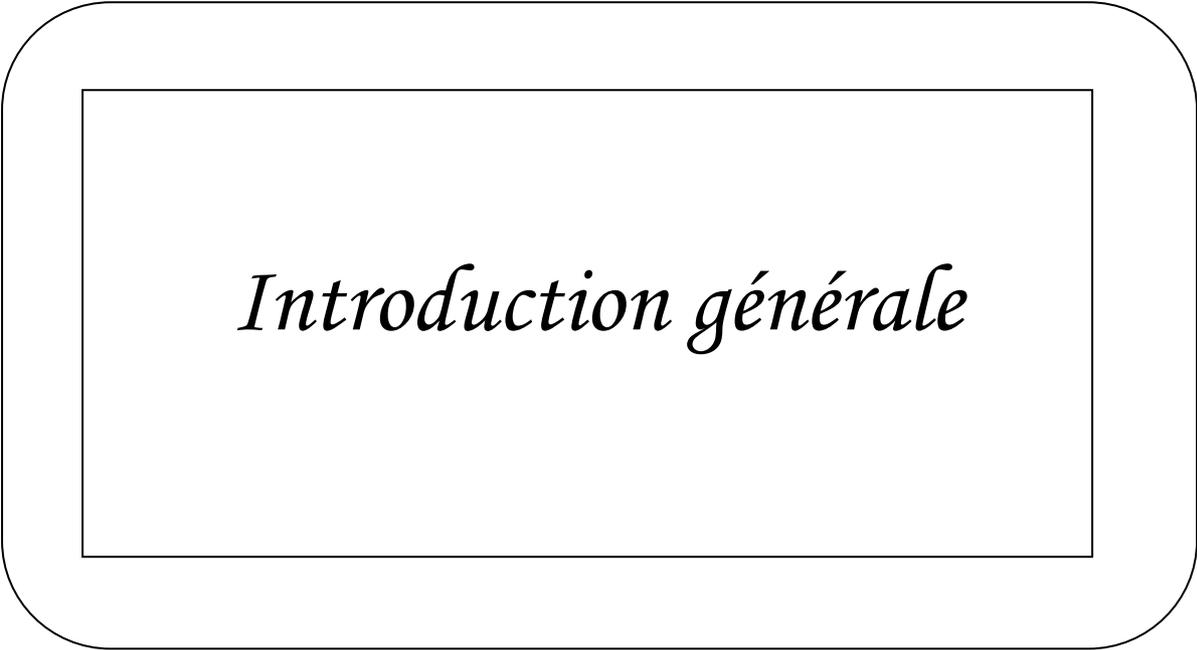
A toutes mes très chères amies et futures femmes

Berkane Nour el houda

En fin je dédie tous ceux connu moi de près ou de loin.

Table des matières

Introduction générale	01
Chapitre I : Théorie de la DFT	
I. Introduction	05
I.1. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	06
I.1.1. L'approximation de Born Oppenheimer	07
I.1.2. L'approximation de Hartree-Fock	08
I.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	08
I.2.1. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	09
a) Le premier théorème :	13
b) Le deuxième théorème (principe variationnel)	14
I.2.2. Approche de Kohn-Sham	14
I.3. Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA	15
I.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)	16
I.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	18
Références	19
Chapitre II : Présentation des pérovskites	
II.1. Introduction	21
II.2. Structure des composés pérovskites	21
II.3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite	25
II.3.1. Facteur de tolérance t	25
II.3.2. L'ionicité des liaisons anions-cations :	26
II.4. Synthèse des composés fluoro-pérovskites	26
II.4.1 . La méthode Czochralski	27
II.5. Application technologique des matériaux pérovskites	28
Références	30
Chapitre III : Etudes des propriétés du composé BaLiF₃	
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	51
III.4.3. Le coefficient d'absorption	53
III.4.4. La réflectivité optique	55
Références	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 BaLiF_3 . Ce composé cristallise dans la structure pérovskite cubique idéale dans les conditions ambiantes. Dans cette structure d, huit cations Ba 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 Li.

Le BaLiF_3 présente un intérêt pour une application en lithographie en raison du bord d'absorption à courte longueur d'onde à 123 nm (10,1 eV) [8]. De plus, le BaLiF_3 peut également être utilisé comme dopant efficace pour modifier les propriétés diélectriques du BaTiO_3 [9]. Le mécanisme de l'ionique la conductivité a également été étudiée dans BaLiF_3 dans le but d'améliorer la conductivité ionique au moyen de défauts intrinsèques [10].

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 ce 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] .H. Sato, K. Shimamura, A. Bensalah, N. Solovieva, A. Beitterova, A. Vedda, M. Matine, H. Machida, T. Fukuda and M. Nikl, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 2028 (2002).
- [9].A. Benziada-Taibi, J. Ravez and P. Hagemuller, *J. Fluorine Chem.* 26, 395 (1984).
- [10] .D. Zahn, S. Herrmann and P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 21492 (2011).

Chapitre I :

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

I. Introduction :

Les propriétés physiques d'un système solide, illustrées par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ (Le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$. Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'Hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron et imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec un nombre considérable d'équations différentielles simultanées.

En général, il n'est pas possible à résoudre cette équation recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous nous efforcerons de suivre avec le lecteur le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électroniques du solide. La réduction du problème de qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportent un important d'électrons [1].

I.1. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé N_e électrons de coordonnées \vec{r}_i et de masse m_e et charge e , et N_N noyaux de coordonnées \vec{R}_N et de nombre atomique Z_N et de masse m_N , l'équation de Schrödinger s'écrit [2] (pour des effets relativistes, nous devons employer l'équation du Dirac) :

$$(H-E)\Psi = (T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} - E)\Psi = 0 \dots \dots \dots (I.1)$$

Où $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$; est l'énergie cinétique des électrons.

$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_N} \frac{\nabla_N^2}{m_N}$; est l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{nn} = \sum_{i=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|R_N - R_{N'}|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction entre

les noyaux.

$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction entre les

électrons.

$V_{en} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|R_N - r_i|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons

– noyaux).

Pour connaître l'énergie et la fonction d'onde du système il faut résoudre cette équation à plusieurs variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et c'est pratiquement impossible même pour les systèmes d'un nombre de particules peu élevé.

I.1.1. L'approximation de Born Oppenheimer :

Le noyau est constitué des protons et de neutrons (la masse de proton est proche à celle de neutron), la masse du proton est 1836 supérieure à celle de l'électron. Par conséquent, on peut négliger en 1ère approximation l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons, c'est 1 approximation dite adiabatique de Born Oppenheimer, on peut écrire la fonction d'onde dans ce cas comme [2]

$$\Psi_n(\{r_i\}, \{R_N\}) = \Phi_{R_N}(\{r_i\}, X\{R_N\}) \dots \dots \dots (I.2)$$

Où $\Psi_n(\{r_i\})$ et $X(\{R_N\})$ sont respectivement la fonction d'onde électronique et la fonction d'onde des noyaux figés. Si on remplace l'équation (I.2) dans (I.1) on peut montrer que

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|R_N - R_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|R_N - r_i|} \right\} \Phi_{R_N}(\{r_i\}) = E_{ei}(R_N) \Phi_{R_N}(\{r_i\}) \dots \dots \dots (I.3)$$

La fonction $\Phi_{R_N}(\{r_i\})$ est une fonction propre de l'hamiltonien avec la valeur propre $E_{ei}(R_N)$ pour les positions (R_N) des noyaux figés. Born et Oppenheimer ont montré que le mouvement des noyaux est régi par l'équation suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} = E_{ei}(R_N) X(\{R_N\}) = E_{nucl} X(\{R_N\}) \right] \dots \dots \dots (I.4)$$

Où $E_{ei}(R_N)$ est l'énergie électronique évaluée par l'équation (I.3) et E_{nucl} est l'énergie des noyaux. Cependant, numériquement, pour décrire la fonction d'onde nous avons besoin des points de l'ordre de MN (où M est le nombre de décompositions de l'espace, et N est le nombre d'électron). Ainsi la description directe pour une telle fonction d'onde est pratiquement impossible, excepté par quelques méthodes statiques (méthodes de Monte Carlo quantique).

I.1.2. L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Born-Oppenheimer montre que la fonction d'onde des électrons doit satisfaire l'équation stationnaire de Schrödinger [3] :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \dots\dots\dots (I.5)$$

En remplaçant l'hamiltonien H_e par son expression, la relation (I.5) devient :

$$[\sum_i (-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha}] \Psi_e = E_e \Psi_e \dots\dots (I.6)$$

Cette dernière équation peut être résolue pour une seule particule. Les interactions n'existantes pas entre les électrons ($U_{ij}=0$), on peut décomposer, dans ces conditions, l'équation (I.6) en un système de plusieurs équations. Cependant, il faut trouver un moyen mathématique qui permette de tenir compte des interactions électroniques tout en conservant le système d'électrons indépendant. Dans ce but, Hartree a introduit un champ extérieur dont lequel chaque électron peut se mouvoir indépendamment des autres.

Ainsi, l'hamiltonien peut être mis sous la forme suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \dots\dots\dots (I.7)$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron (i) vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V(r_i) + \Omega_i(r_i) \dots\dots\dots (I.8)$$

$\Omega_i(r_i)$ représente l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons et $V(r_i)$ représente l'énergie potentielle de cet électron dans le champ moyen produit par tous les noyaux du cristal.

Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interactions des électrons, la forme de la fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'onde de chacun des électrons.

Par conséquent, l'énergie est la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \prod_i^n \Psi_i(r_i) \dots\dots\dots (I.9)$$

$$E_e = \sum_i^n E_i \dots\dots\dots (I.10)$$

I.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique. La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants [4,5].

1. Il y a une correspondance exacte entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donnée ; le potentiel externe est déterminé grâce à une densité unique à une constante près.

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe V_{ext} peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F(\rho(r)) \dots\dots\dots (I.11)$$

$\rho(r)$ est la densité électronique, $F(\rho(r))$ est une fonction universelle de ρ qui contient la contribution cinétique et coulombienne à l'énergie qui ne dépend pas du système. Il existe une relation unique à un constant près entre $V_{ex}(r)$ et $\rho(r)$.

$(\rho(r))$ est une fonctionnelle universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel extérieur qui agit sur le système.

Le terme $\int V_{ex}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyau-électron.

2. La densité électronique qui minimise l'énergie du système est la densité exacte de l'état fondamental (Démontré par le principe variationnel). Il reste donc à déterminer $(\rho(r))$ Avec :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \dots \dots \dots (I.12)$$

Comme on ne connaît pas l'expression de T et V_{ee} pour un système d'électrons en interaction, Kohn et Sham ont proposé alors les séparations suivantes :

$$T[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)]) \dots \dots \dots (I.13)$$

T_S : Energie cinétique d'un gaz d'électrons sans interactions et de même densité électronique que le système réel, qu'on sait calculer en introduisant une description orbitalaire .

$$T_S[\rho(r)] = \sum_i f_i \int \Phi_i (\frac{1}{2} \nabla^2) \Phi_i(r) dr \dots \dots \dots (I.14)$$

f_i : Nombre d'occupations des orbitales, d'où $\rho(r) = \sum_i f_i \int |\Phi_i|^2$

D'autres parts,

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \dots \dots \dots (I.15)$$

E_H : Energie de Hartree qui représente l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charges classique (qui ne prend pas en compte la distribution discrète des électrons). Elle s'écrit :

$$E_H [\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \dots \dots \dots (I.16)$$

Finalement, $F[\rho(r)]$ se sépare en trois parties :

$$F[\rho(r)] = T_S [\rho(r)] + E_H [\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \dots \dots \dots (I.17)$$

$$\text{Où } E_{xc}[\rho(r)] = \{ V_{ee}[\rho(r)] - [\rho(r)] \} + (T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)])$$

E_{xc} : est l'énergie d'échange-corrélation non prise en compte dans T_S et E_H , qui représente la seule inconnue de notre problème. Ce terme n'est pas facile à calculer, mais il a l'avantage d'être beaucoup plus petit que les autres termes. Cependant plusieurs approximations et para-métrisations sont proposées. L'équation de Schrödinger à résoudre devient alors :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \dots \dots \dots (I.18)$$

Avec :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_H [\rho(r)] + E_{\text{ext}}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\Phi_i(r)|^2 \dots \dots \dots (I.19)$$

Φ_i : sont les états à une seule particule.

$$V_H [\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad \text{Représente le potentiel de Hartree.}$$

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \text{Est le potentiel inconnu d'échange-corrélation.}$$

Plusieurs formules sont proposées pour traiter le terme d'échange-corrélation, en s'appuyant sur certaines approximations (voir le paragraphe suivant). Finalement, sur la figure (I.1), un schéma illustrant les différentes étapes dans un calcul auto-cohérent réalisé par la DFT.

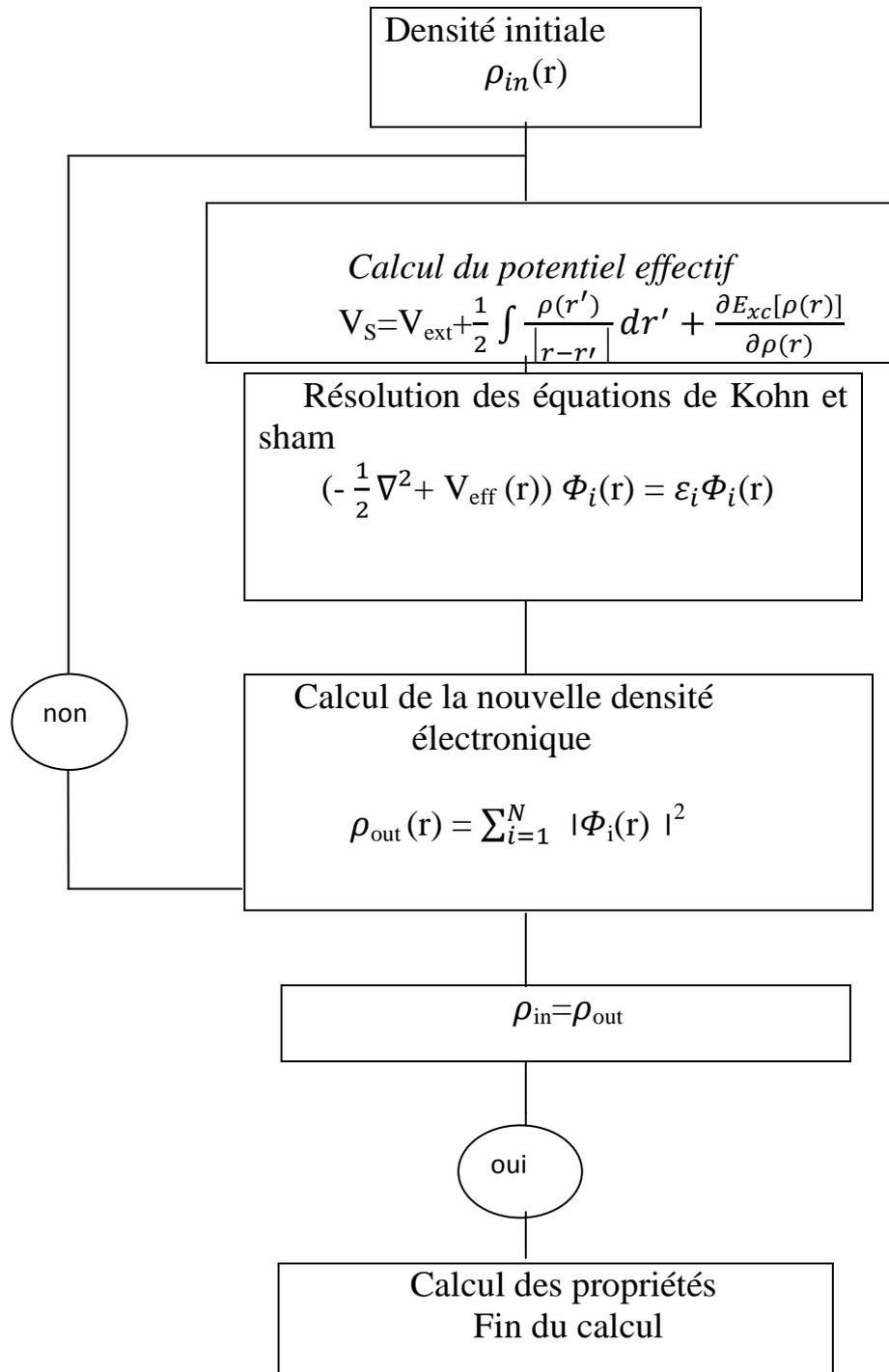


Figure I.1 : Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT

I.2.1. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn :

a) Le premier théorème :

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ [4].

b) Le deuxième théorème (principe variationnel) :

Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$.

L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité $\rho_0(r)$ correspondante est la densité exacte de l'état fondamental.

De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante[4] :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \dots\dots(I.20)$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange - corrélation restent toujours inconnues. Puisque la contribution du premier terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme *Exc*.

I.2.2. Approche de Kohn-Sham :

On vient de voir que l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique dans (I.20) est inconnue. Pour pallier à ce problème Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante [5]:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho] \dots \dots \dots (I.21)$$

Où

$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$ est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,

$V_{ext}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R_i|} dr$ est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

L'énergie cinétique de l'état fondamentale $T_0[\rho]$ de notre système fictif est :

$$T_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \int \Phi_i^{KS}(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \Phi_i^{KS}(r) dr \dots \dots \dots (I.22)$$

Où Φ_i^{KS} sont les orbitales de Kohn et Sham. La densité électronique de système est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i^{KS}|^2 \dots \dots \dots (I.23)$$

L'énergie cinétique du système réel prend la majeure partie de l'énergie cinétique exacte. La différence entre les énergies cinétiques du système réel et du système fictif de l'état fondamental $\Delta T = T_{réel} - T_0$ est petit devant $T_{réel}$.

Le dernier terme de l'équation (I.21) s'appelle la fonctionnelle de l'échange-corrélation.

Il est constitué de deux termes l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation et il contient :

la différence, ΔT , entre l'énergie cinétique du système, $Tréel$, et l'énergie cinétique calculée à partir du système fictif. Les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale doivent satisfaire à l'équation mono-électronique :

$$H^{ks} \Phi_i^{ks} = E_i \Phi_i^{ks}(r) \dots \dots \dots (I.24)$$

$$(T + V_{ee} + E_{xe} + V_{ext}) \Phi_i^{ks}(r) = E_i \Phi_i^{ks}(r) \dots \dots \dots (I.25)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R'_i|} dr + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \right] \Phi_i^{ks}(r) = E_i \Phi_i^{ks}(r) \dots (I.26)$$

V_{xc} Est le potentiel d'échange corrélation qui est la dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \dots \dots \dots (I.27)$$

Les fonctionnelles E_{xc} sont souvent exprimés en termes de densité d'énergie ϵ_{xc} qui dépend de la densité d'électrons :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \dots \dots \dots (I.28)$$

Si nous connaissons la fonctionnel exacte E_{xc} l'approche Kohn-Sham doit être une théorie exacte.

Sachant que :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \dots \dots \dots (I.29)$$

I.3. Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA :

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de coulomb au-delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons.

La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps.

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie ϵ_{xc} d'échange corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité [6].

I.3.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Pour comprendre le concept de LDA rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes $T_s[n]$ est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [7,8].

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m}(3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \dots\dots\dots(I.30)$$

Où n constante

Dans un système inhomogène, avec $n = n(r)$, on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_s(r) = T_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m}(3\pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \dots\dots\dots(I.31)$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace:

$$T_s^{LDA}(r) = \int d^3r T_s^{hom}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m}(3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \dots\dots(I.32)$$

Avec l'approximation $T_s[n] \approx T_s^{LDA}[n]$, la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de T_s en termes d'orbitales donné par les équations de Kohn-Sham, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante *de* l'énergie totale pour être très utile et efficace: c'est le terme d'échange qui va être maintenant traité par LDA.

L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité $n = \text{constante}$ par $n(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de $n(r)$. L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[n(r)]n(r)dr \dots \dots \dots (I.33)$$

Où $\varepsilon_x[n(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock.

I.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $n(r)$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla} n(r)$. C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donnée par l'équation [9]:

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r \varepsilon(n(r), \vec{\nabla} n(r)) \dots \dots \dots (I.34)$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $(n(r), \vec{\nabla} n(r))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Ernzerhof [10] en 1996.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N.

Références Bibliographiques :

- [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, Annalen 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

Présentation des pérovskites

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 ($X=F, H, Cl, Br$). 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 $Pm\ 3m$. Elle possède un motif d'une molécule par maille ($Z = 1$). Le motif cristalllographique de la pérovskite ABX_3 contient 5 atomes (figure. II.1).

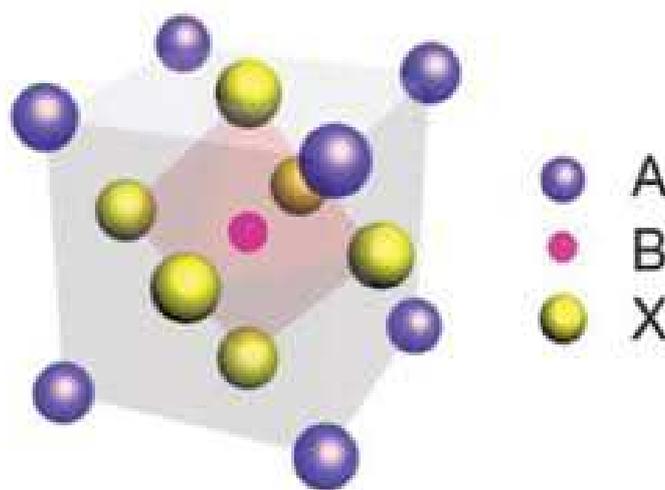


Figure. II.1 : Modèle de structure d'une pérovskite idéale.

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 arête, dans la position 3c ($0, 1/2, 1/2$) (Figure .II.2 (a)).

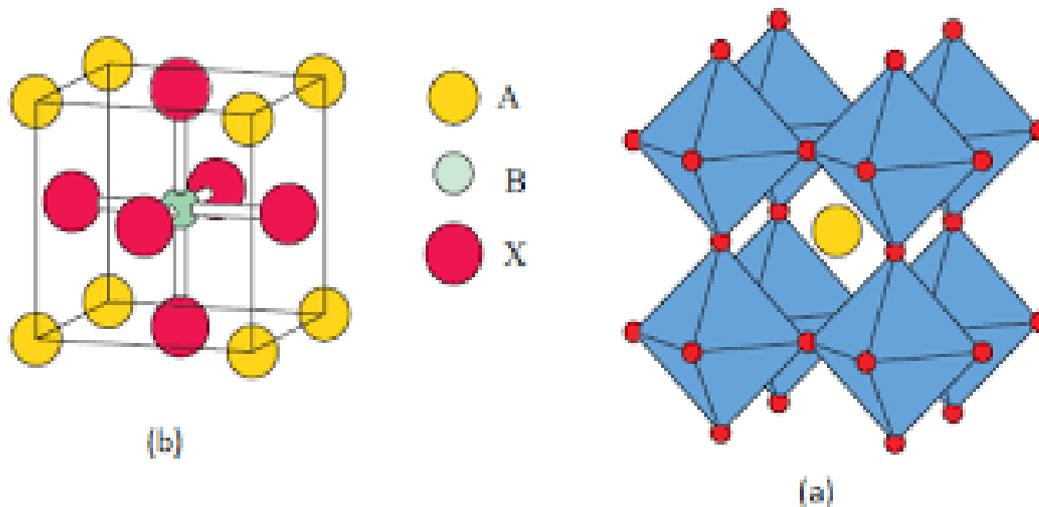


Figure .II.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX_3 .

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.

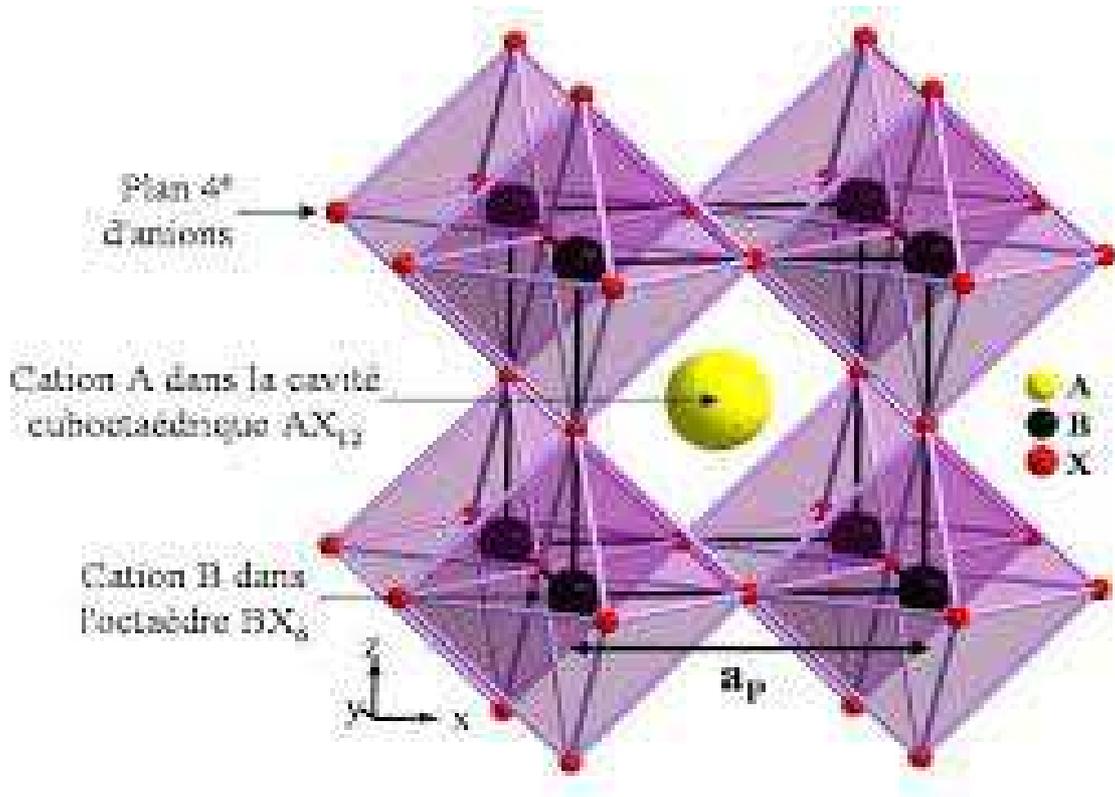


Figure .II.3. : Représentation de la structure pérovskite ABX_3 idéale par le réseau tridimensionnel formé par les octaèdres $[BX_6]$ et par cubo-octaédrique $[AX_{12}]$.

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 ABF₃ 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 $BaTiO_3$ [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 $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$ [7].

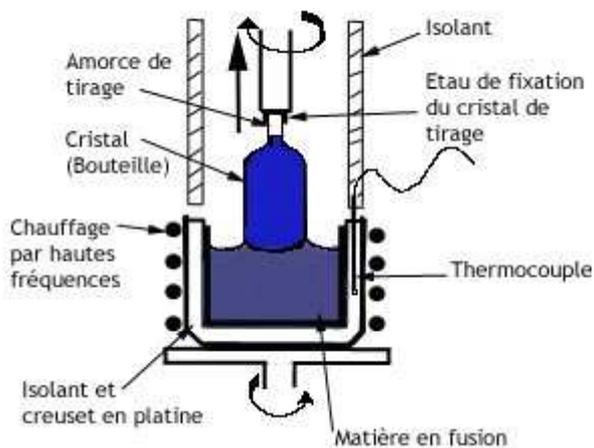
II.4. Synthèse des composés fluoro-pérovskites

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 II.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 II.6).

Schéma Procédé fusion simple par tirage (Czochralski)



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 $BaLiF_3$ qui présente un intérêt pour une application en lithographie en raison du bord d'absorption à courte

longueur d'onde à 123 nm (10,1 eV) . [26]. De plus, le BaLiF₃ peut également être utilisé comme dopant efficace pour modifier les propriétés diélectriques du BaTiO₃. [27]. Le mécanisme de l'ionique la conductivité a également été étudiée dans BaLiF₃ dans le but d'améliorer la conductivité ionique au moyen de défauts intrinsèques [28]. La dispersion diélectrique infrarouge de BaLiF₃ mesurée à plusieurs températures a confirmé que ce composé est l'un des fluoroperovskites les plus stables [29]. Ceci a été encore confirmé par des mesures inélastiques de diffusion de neutrons du spectre des phonons [30].

Référence

- [1] P. Coppens 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, 751 (1976)
- [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] H. Sato, K. Shimamura, A. Bensalah, N. Solovieva, A. Beitterova, A. Vedda, M. Matine, H. Machida, T. Fukuda and M. Nikl, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 2028 (2002)
- [27] A. Benziada-Taibi, J. Ravez and P. Hagemuller, *J. Fluorine Chem.* 26, 395 (1984)
- [28] D. Zahn, S. Herrmann and P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 21492 (2011)
- [29] A. Boumriche, P. Simon, M. Rousseau, J. Y. Gesland and F. Gervais, *J. Phys.: Condens. Matter* 1, 5613 (1989)
- [30] A. Boumriche, J. Y. Gesland, A. Bulou, M. Rousseau, J. L. Fourquet and B. Hennion, *Solid State Commun.* 91, 125 (1994)

Chapitre III :

*Prédiction des propriétés Physiques de
l'alliage RbBaF_3*

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Dans ce travail nous avons étudié le composé fluor pérovskite de type ABF_3 ($A = Ba$), et ($B = Li$) tel que les atomes de baryum (Ba) occupent les sommets de cube, et lithium (Li) occupent les centres et les atomes du fluor (F) les centres des faces du cube, la figure (.III.1) représente la structure cristalline du composé $BaLiF_3$.

Les positions atomiques sont :

$$Ba : (0, 0, 0)$$

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

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

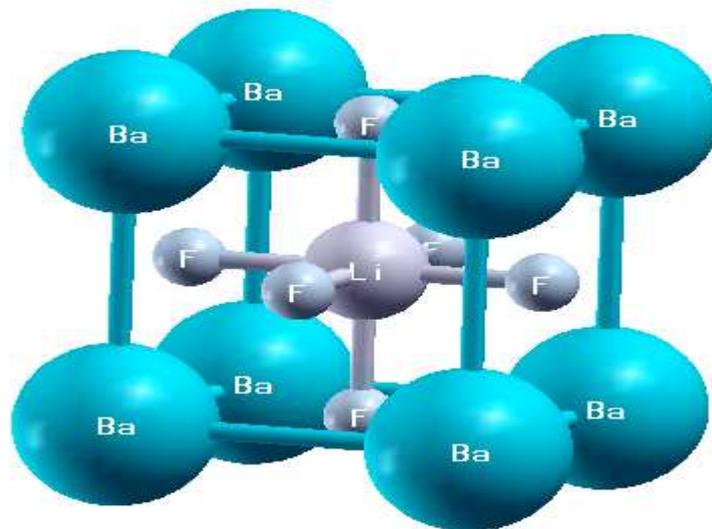


Figure (.III.1.): La structure cristalline du composé $BaLiF_3$.

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 $BaLiF_3$ 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. Ce composé cristallise dans la structure cubique appartenant au groupe spatial $Pm\bar{3}m$.

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 $R_{mt} * K_{max}=7$, Le paramètre $R_{mt} * K_{max}$ 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 $BaLiF_3$ sont: Ba:[Xe]6s², Li:1s²2s¹, F: [He] 2s² 2p⁵. Les différents paramètres

d'entrées 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'entrées 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
BaLiF ₃	Ba =2.5 Li =1.5 F = 1.5	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].

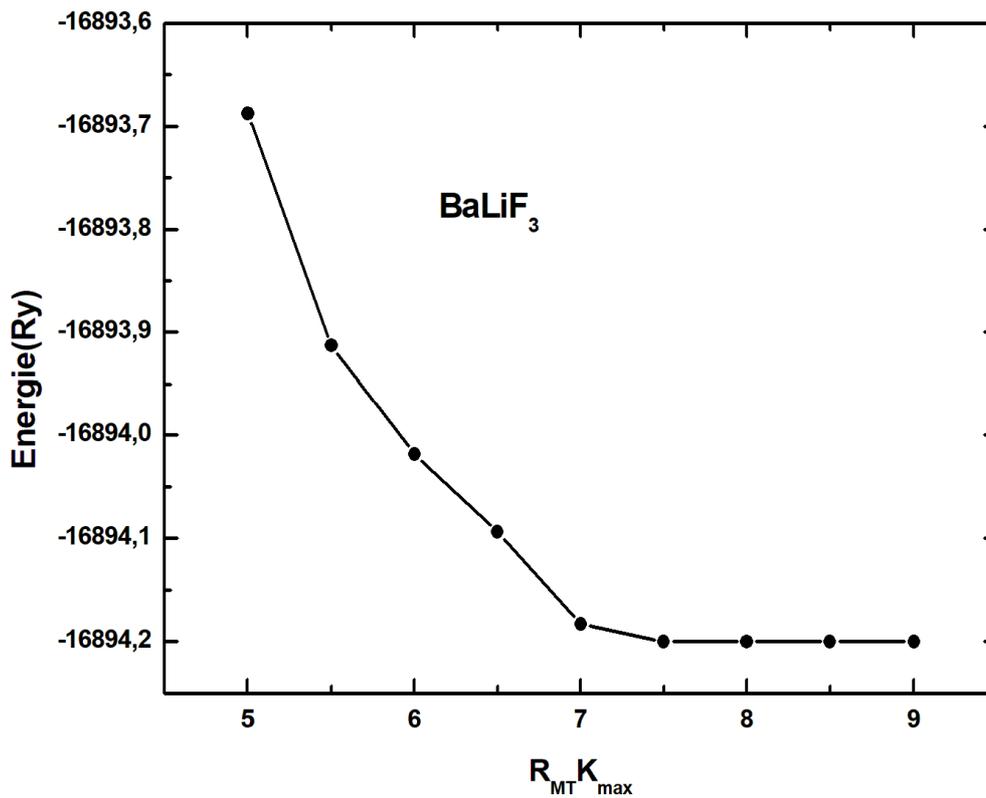
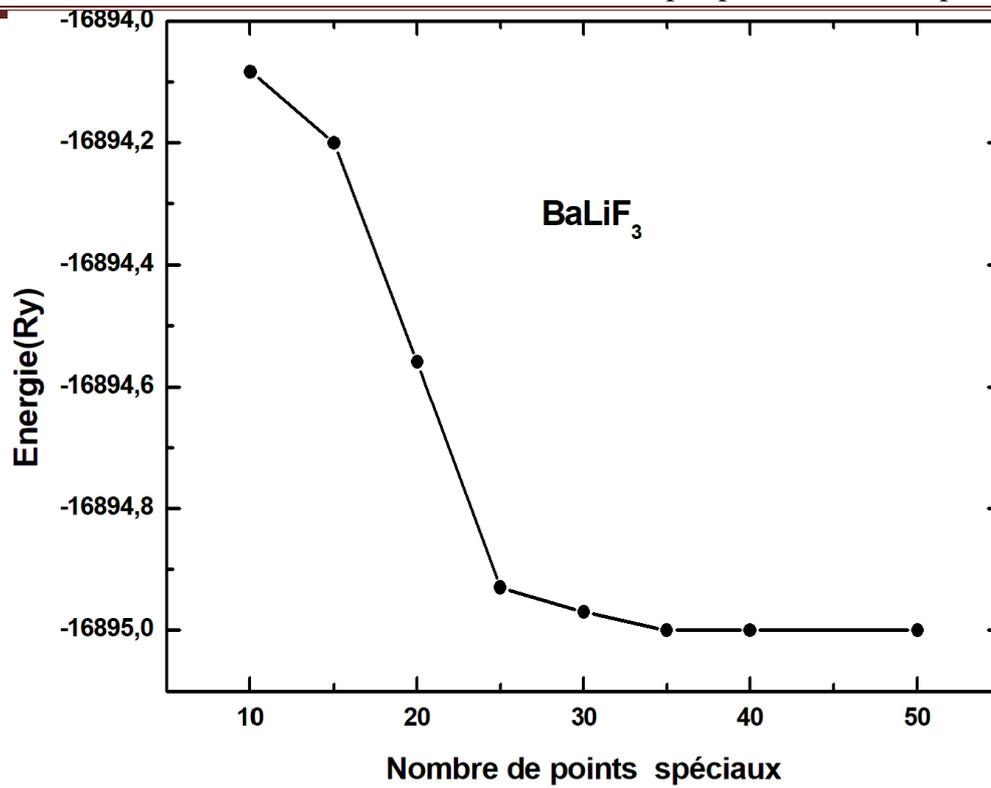


Figure (.III.2.) : La variation de l'énergie en fonction de nombre de points et en fonction de $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}}$ GGA.

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 $E_{\text{tot}}(V)$ 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]:

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

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.

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

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

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 $a_0(\text{\AA})$, 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 (Å), les modules de compressibilité B_0 (Gpa) et leurs dérivées B' , du composé BaLiF₃, calculés par LDA et GGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

BaLiF ₃	a_0 (Å ⁰)	B_0 (Gpa)	B
Notre Calculs(LDA)	3.8869	92.5268	5.0097
Notre Calculs (GGA)	4.0392	66.5614	4.9798
Expériences	3.995 ^a	79 ^a	-
Théories	4.04 ^b	-	-
	3.892 ^c (LDA)	98.2 ^c (LDA)	4.6 ^c (LDA)
	4.028 ^c (GGA)	75.6 ^c (GGA)	4.5 ^c (GGA)

^aRef. [10], ^bRef. [11], ^cRef. [17].

Nos résultats sur le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 obtenus par la méthode (FP-LAPW+lo) à partir l'approximation GGA ($a_0= 4.039\text{Å}$) est légèrement supérieure de 1.1063% à la valeur expérimentale($a_0= 3.995\text{Å}$) par [10] et une légère sous-estimation de l'ordre de 2.7058% pour LDA ($a_0= 3.8869\text{Å}$). d'après la référence [11] on observe une légère surestimation de l'ordre de 3.789% avec LDA et de l'ordre 0.019% avec GGA.

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.

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

Dans ce qui suit, nous allons utiliser le paramètre d'équilibre structural qu'on a calculé pour établir les différentes propriétés optoélectroniques.

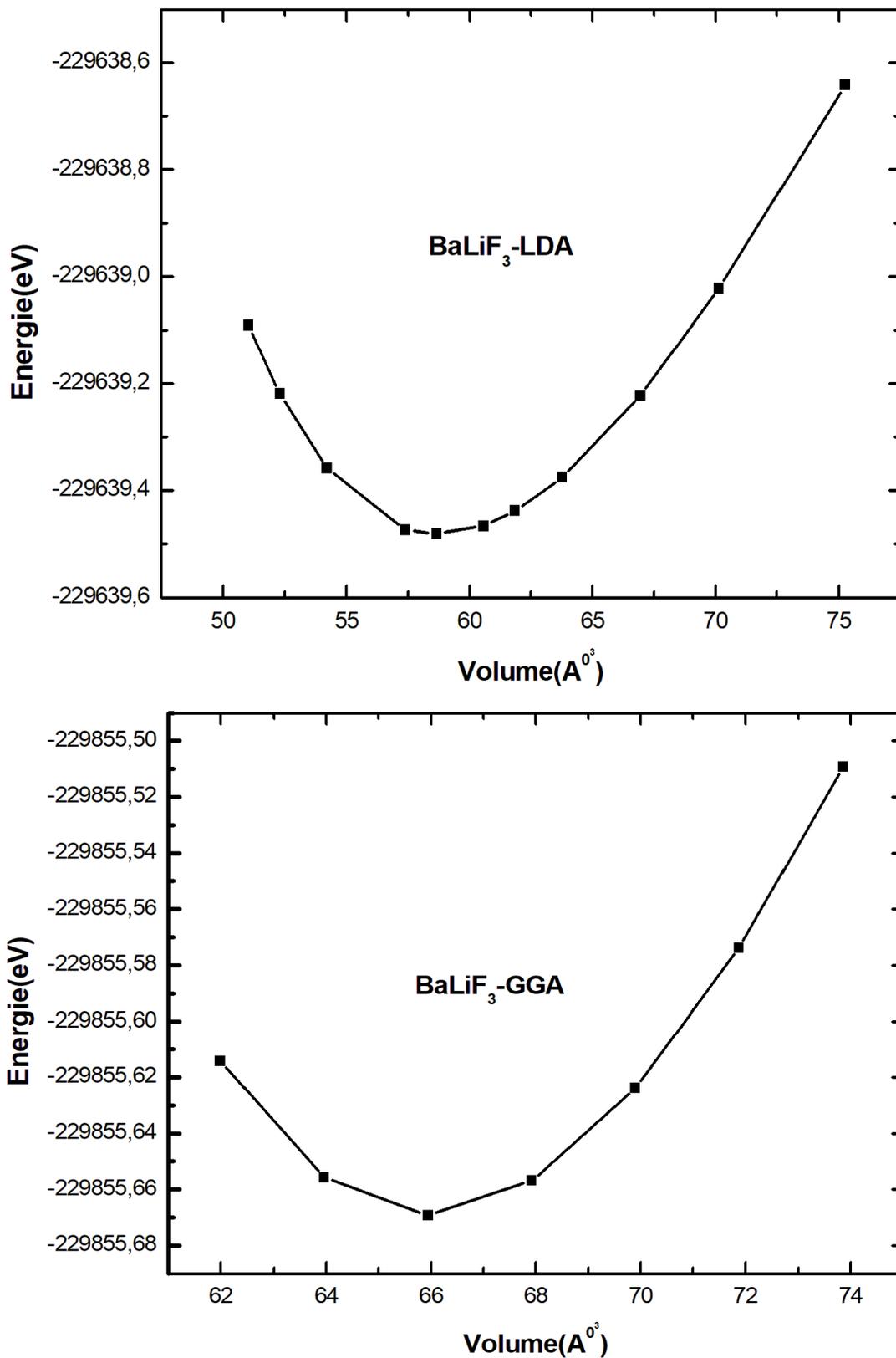


Figure (. III.3.): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BaLiF_3 en utilisant la GGA et LDA.

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 BaLiF_3 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 BaLiF_3 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 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 disponible.

On remarque:

- ❖ Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une similarité topologique.
- ❖ Le BaLiF_3 a un gap direct dans la direction $(\Gamma-\Gamma)$, il est considéré comme un isolant à cause de large gap. Il est clair que la valeur de gap d'énergie calculée avec EV-GGA (7.4324eV) montre une amélioration significative par rapport à GGA (6.6870eV) et LDA

(6.6585eV). On notera que nos résultats obtenus avec EV-GGA sont surestimées avec le résultat théorique 6.8eV [12].

- ❖ 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 $BaLiF_3$ montre que la partie supérieure de la bande de valence entre -2.0eV 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 2p-F.
- ❖ 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 f et d pour l'atome Ba .

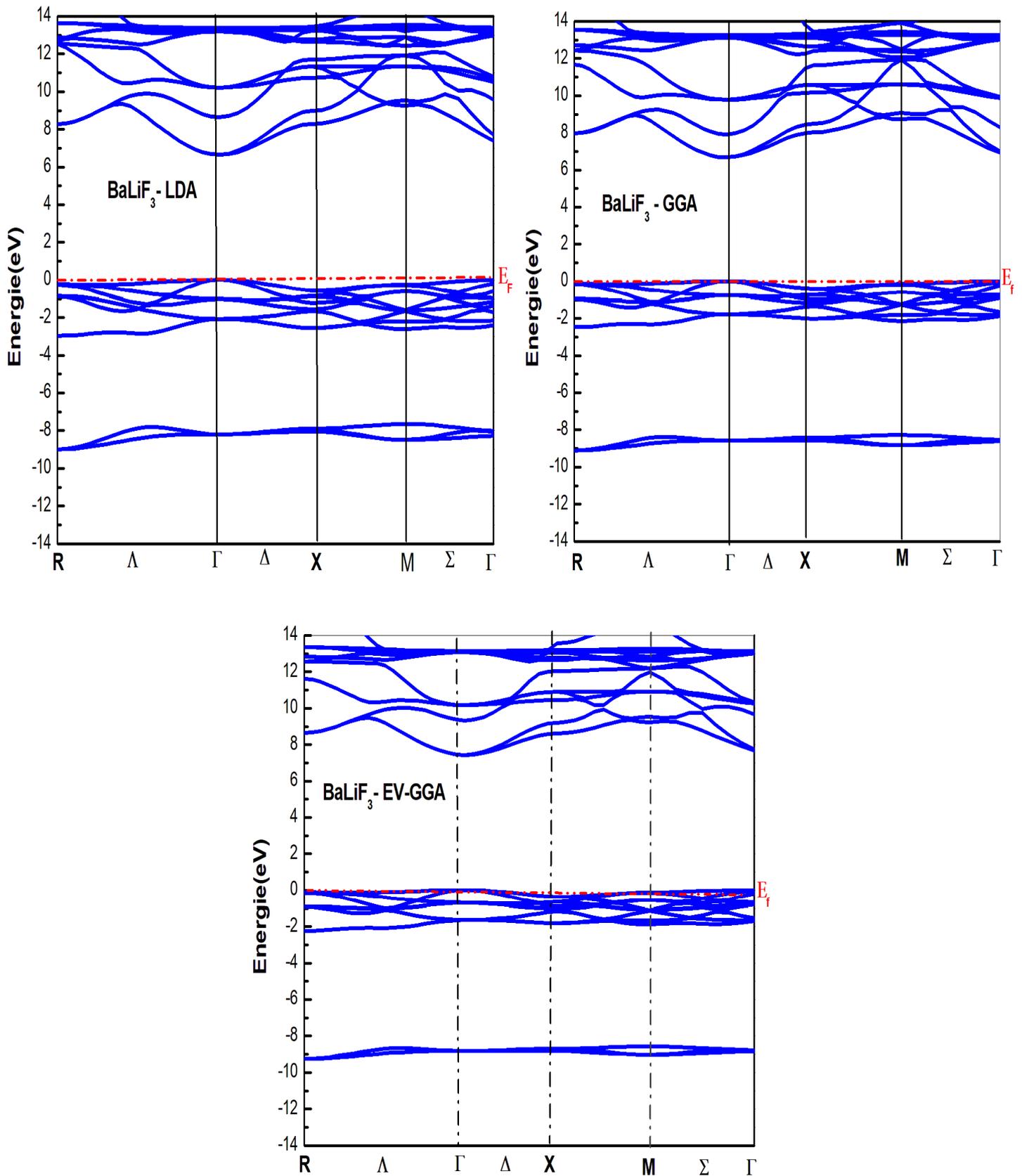


Figure (.III.4.): Structures de Bande électronique du composé $BaLiF_3$, calculé avec le LDA, GGA et EV-GGA.

Tableau (.III.3.): les valeurs théoriques des différents gaps Du composé BaLiF₃.

Gaps énergétiques (eV)				
BaLiF₃	Γ- Γ	R-R	X-X	M-M
LDA	6.6585	8.5110	8.8663	9.5264
GGA	6.6871	8.0965	8.4261	8.8667
EV-GGA	7.4324	8.7583	8.9802	9.3573
Gaps énergétiques(eV)	^a6.8eV	-	-	-

^aRef. [12]

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 BaLiF₃ obtenues par l'approximation EV-GGA.

Ces Figures, montrent clairement l'existence de trois régions distinctes séparées par le gap énergétique de composé BaLiF₃.

- ❖ - la première région est localisée à environ [-9.21, -8.53eV], elle est composée principalement des états 4p-Ba.
- ❖ - La seconde région comprise entre [-2.16 eV, 0eV] est dominée par les états 2p-F avec une faible contribution de l'états 2s et 2p de l'atome Li.
- ❖ -La troisième bande comprise entre [7.92 eV, 12eV], est constituée par les états Ba 3d avec une faible contribution de l'état 4f-Ba

- La dernière région [12 eV, 14 eV], est une bande de conduction constituée principalement par des états $2p$ - Li .

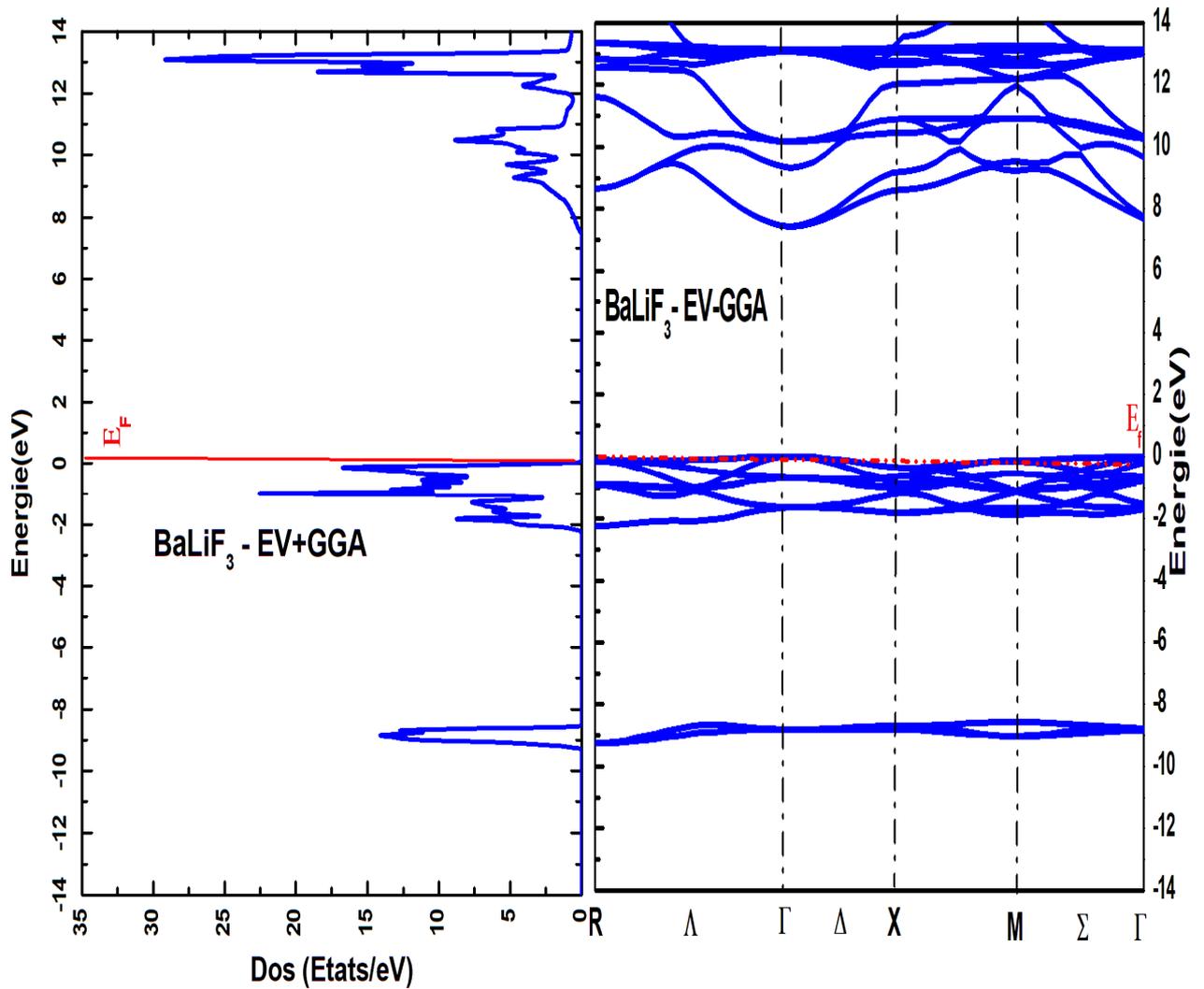


Figure (.III.5.): Structures de Bande et densité d'états totale du composé $BaLiF_3$ en utilisant EV-GGA.

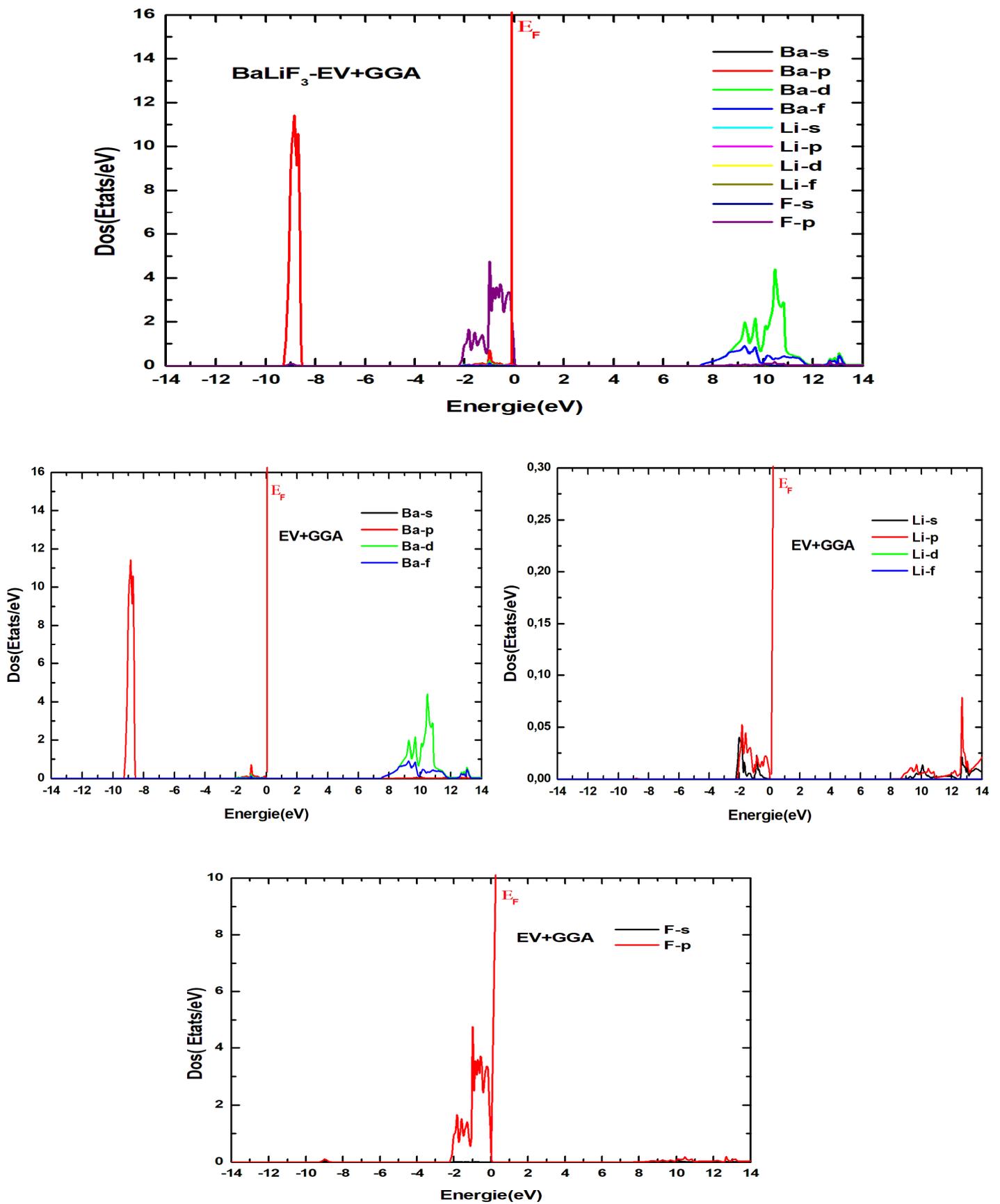


Figure (.III.6.):Densité d'états totale et partielle du $BaLiF_3$ en utilisant le EV-GGA.

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 $BaLiF_3$, 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, Li et Ba 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 "d" et F "p" comme indiqué dans le haut de la bande de valence dans le spectre de la densité d'états. les liaison ionique entre Li-Ba et Li-F en raison de l'hybridation entre les états s et p.

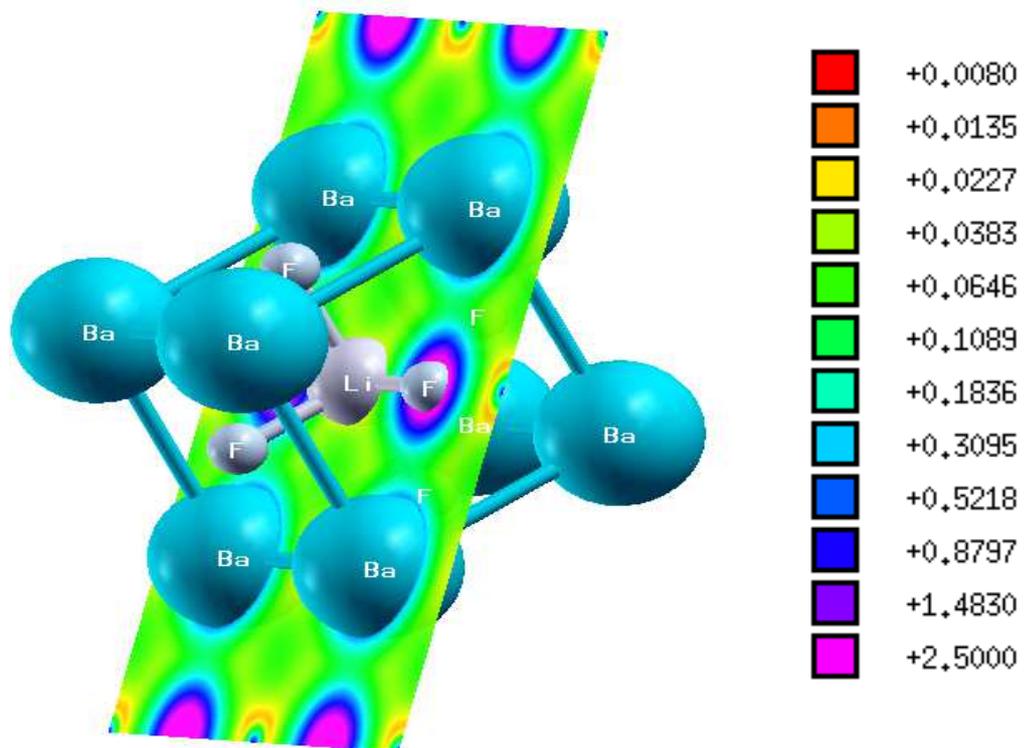
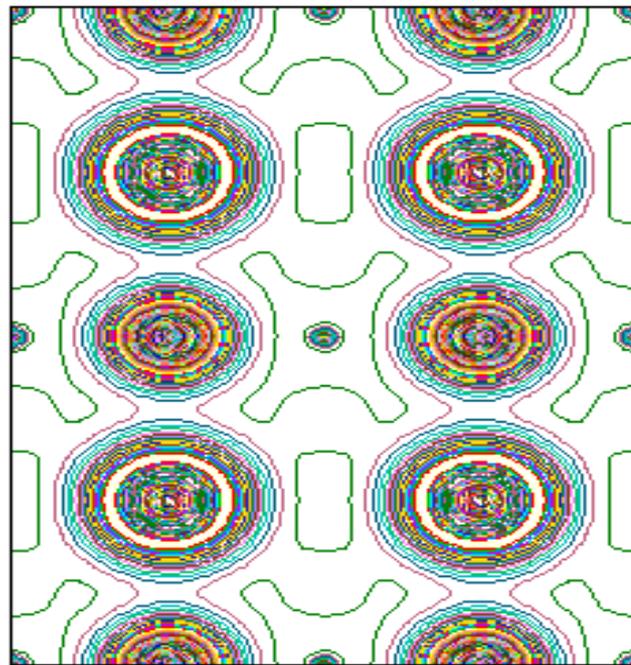


Figure (.III.7.): La densité de Charge du $BaLiF_3$ dans le plan $(1\ 1\ 0)$.

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. Dans cette partie l'étude des propriétés optiques a été effectuée en utilisant seulement la EV-GGA, en raison de son succès pour la détermination d'énergie de gap et vue que les propriétés optiques sont toujours liées à la structure de bandes électroniques (nature du gap).

Pour le calcul des propriétés optiques, un nombre assez important de k-points est nécessaire, de ce fait nous avons choisi un nombre de points-k égale à 2000 points.

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:

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

Où 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 occupés 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-à-dire, la méthode du tétraèdre. La partie réelle de la fonction diélectrique, c'est-à-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 40eV.

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

BaLiF ₃	$\varepsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$
Nos résultats	2.348	1.532	0.0446

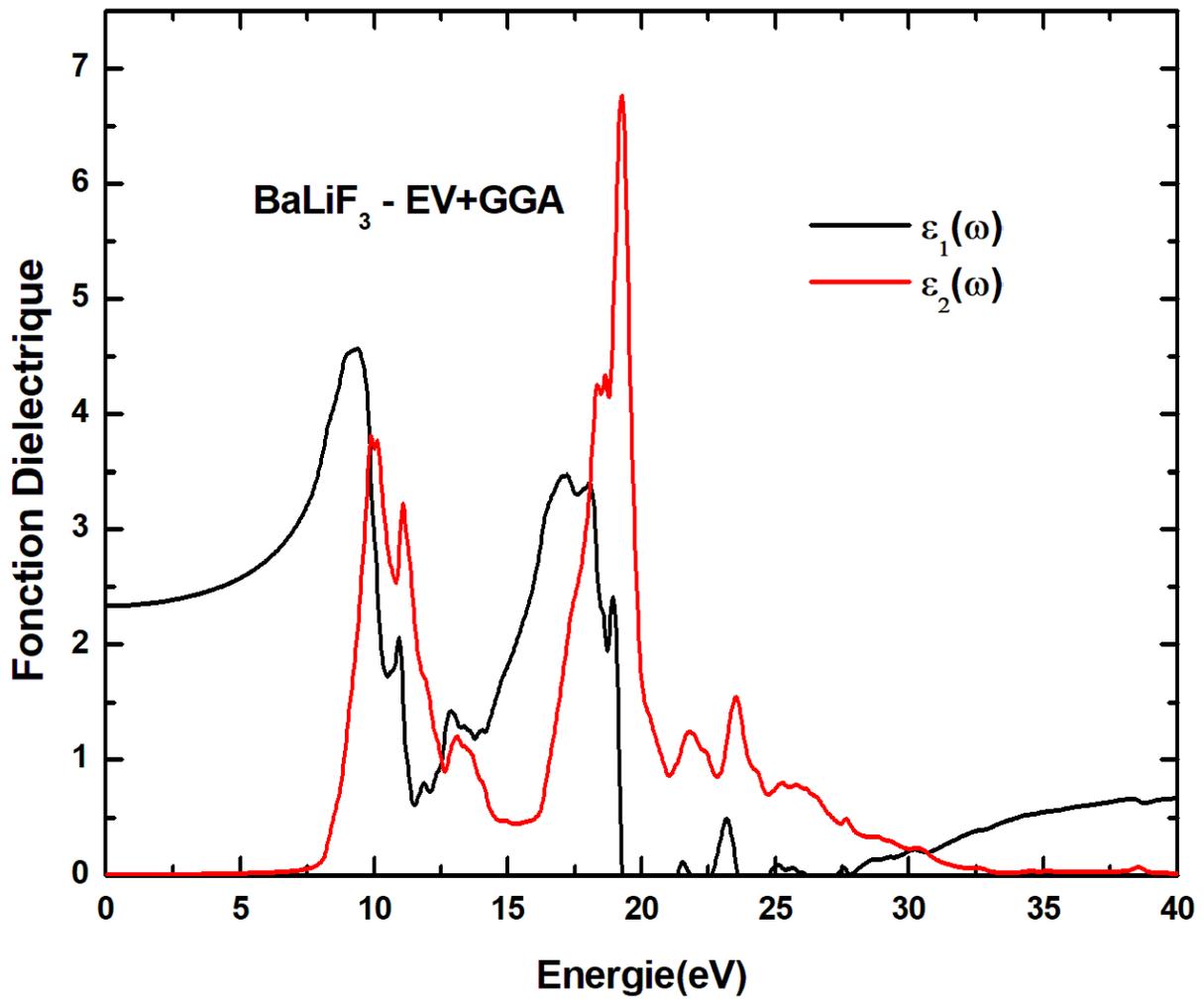


Figure (.III.8.) : Calcul de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour BaLiF_3 .

A partir de ce courbe nous avons déterminé la valeur statique de la fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(0)$ et sont regroupée dans le tableau (.III.4.) Nous remarquons également que pour le matériau, l'intensité maximale de $\epsilon_1(\omega)$ coïncide 9.278eV pour $BaLiF_3$. Quand on analyse les pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de matériau on a :

- ❖ le seuil de pic est localisé á niveau d'énergie 7.43eV 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 10eV qui relie a la transition direct $M_{2V} - M_{2C}$ entre la deuxième bande de valence et la deuxième bande de conduction au dessus de l'énergie de fermi au niveau du point M .
- ❖ ce dernier pic suivi par des pics situé aux niveaux d'énergies 11.23eV, 13.10eV, 18.38eV, 19.20eV, 21.88 eV et 23.66eV respectivement. le premier pic est relié á une transition $X_{1V} - X_{4C}$.Le seconde correspond á une transition $M_{3V} - M_{5C}$ et une transition $\Gamma_{1V} - \Gamma_{4C}$, le troisième pic est relie a une transition $\Gamma_{1V} - \Gamma_{6C}$, $M_{1V} - M_{10C}$, $R_{1V} - R_{9C}$. le quatrième pic dûs á une transition $\Gamma_{2V} - \Gamma_{6C}$, $R_{2V} - R_{8C}$ le cinquième pic dûs á une transition $\Gamma_{3V} - \Gamma_{6C}$ et le sixième pic dûs á une transition $\Gamma_{3V} - \Gamma_{7C}$.

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:

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (.III.8.)$$

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

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 1.532 pour BaLiF₃. On constate que l'indice de réfraction croit avec l'augmentation de l'énergie jusqu'à atteindre un maximum 9.76eV, puis commence à diminuer. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible pour comparaison.

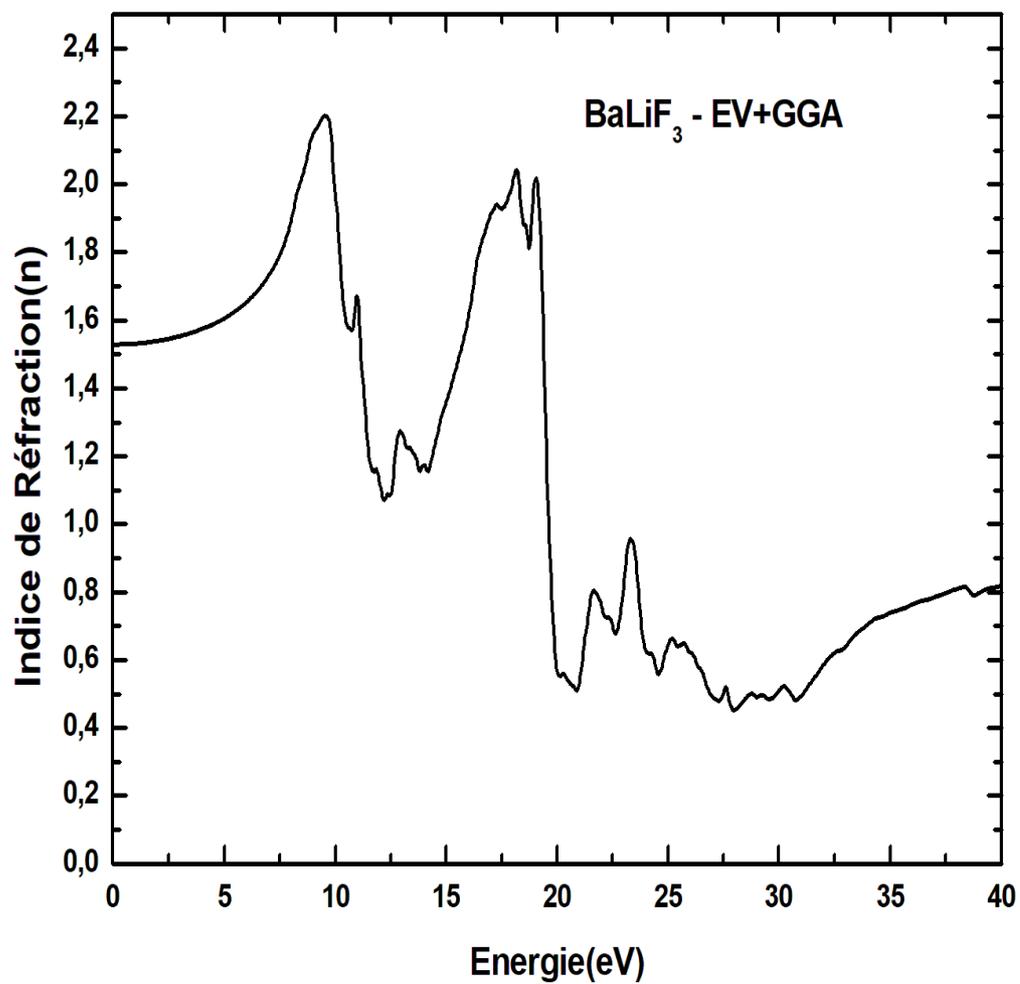


Figure (.III.9.) :l'indice de réfraction en fonction de énergie du BaLiF_3 .

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 $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ 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 de nos matériau est représenté en fonction de l'énergie sur la Figure (.III.10.). La limite d'absorption fondamentale commence a partir d'environ 7.48eV pour le BaLiF₃ . 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.

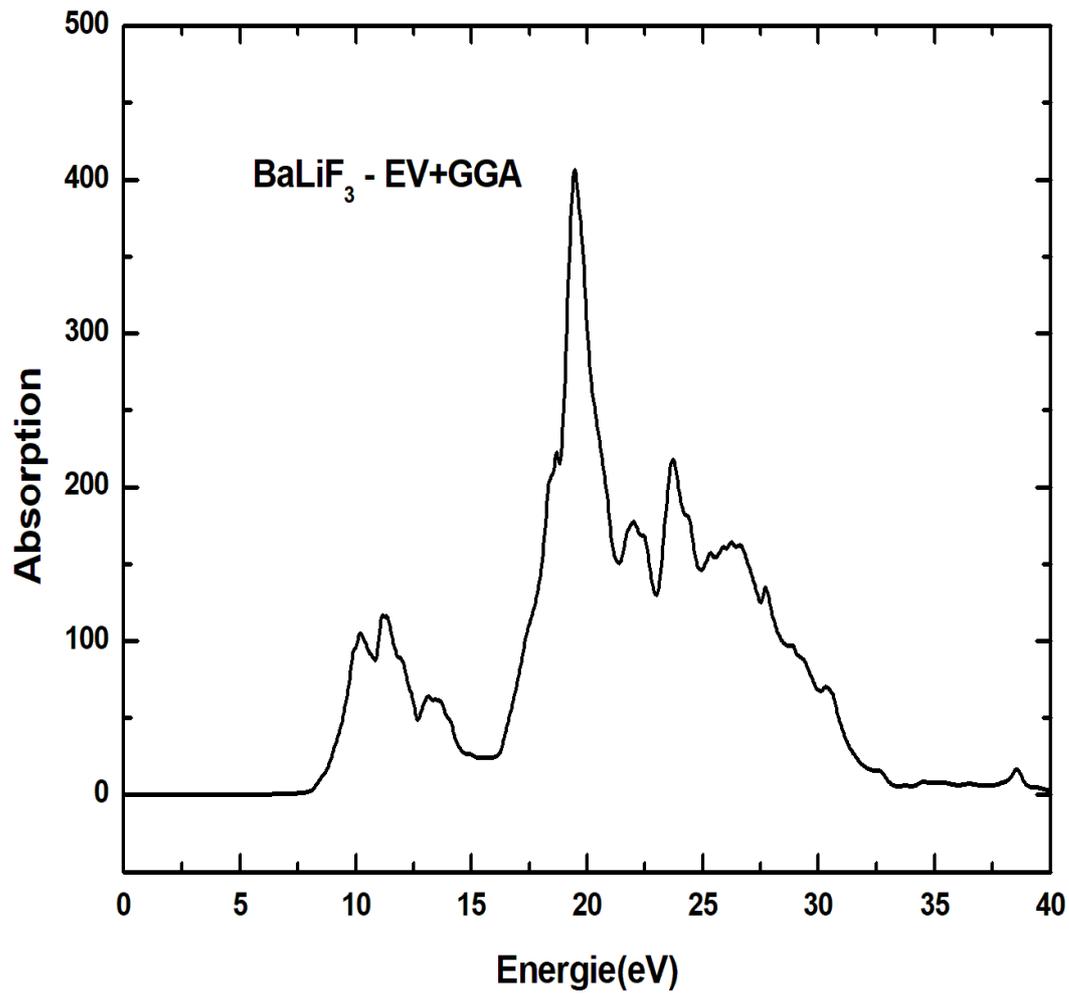


Figure (.III.10.) : l'absorption optique du BaLiF_3 .

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 BaLiF₃ 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 débute avec de faible pics jusqu'à la valeur d'énergie 20 eV pour le BaLiF₃ . Dans cette intervalle d'énergie, les pics les plus intenses se situent à environ 10 eV et 20eV. Ensuite, on constate une croissance de la réflectivité qui atteint la valeur maximale d'environ 53% . Cette réflectivité maximale se produit entre (15–21.47) eV . Ce maximale de réflectivité résulte de transitions inter bandes.

On remarque que cette intervalle appartient au domaine de l'ultraviolet et donc le composé peuvent servir comme matériau possible pour les rayons ultraviolets.

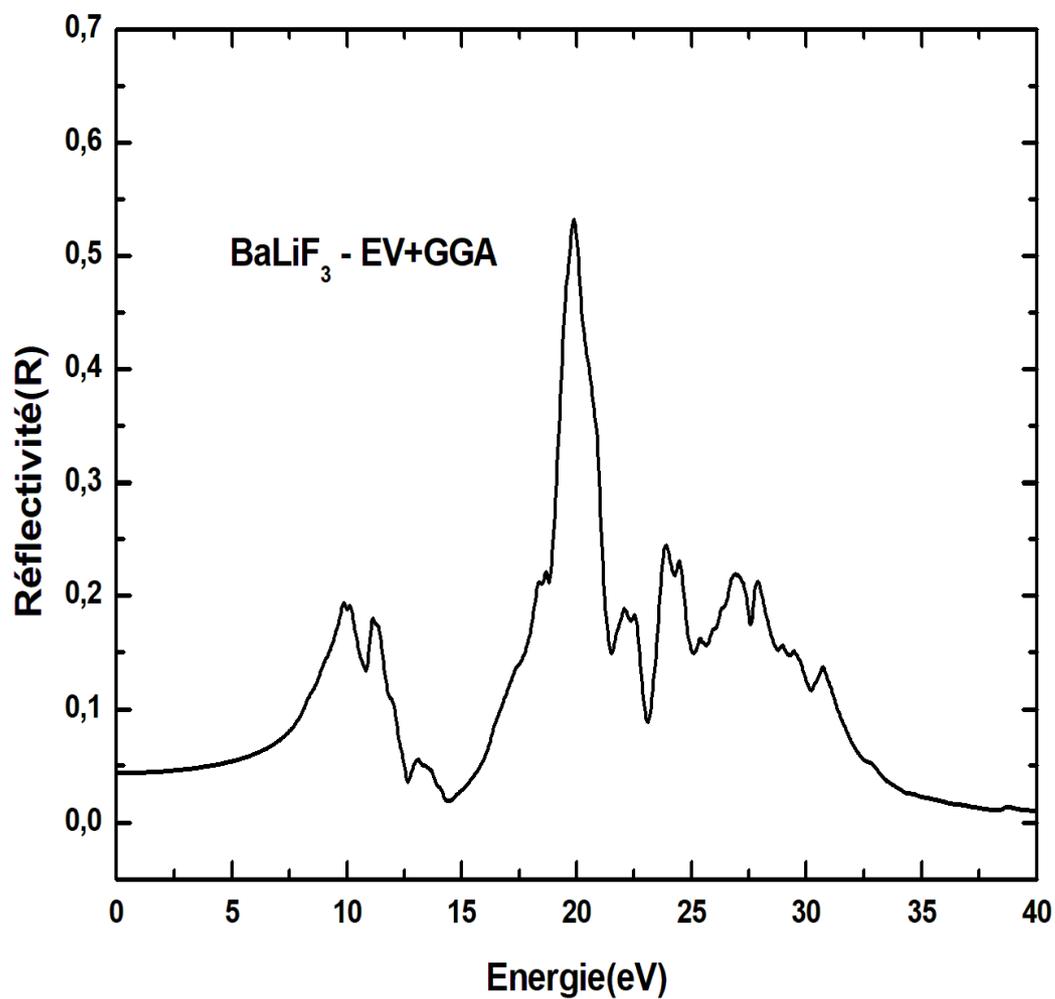


Figure (.III.11.) : la réflectivité dans $BaLiF_3$.

Référence

- [1] P. Honenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 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, 5188 (1976)
- [9] F.D. Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 30, 5390 (1944)
- [10] A. Boumriche, J. Y. Gesland, A. Bulou, M. Rousseau, J. L. Fourquet and B. Hennion, Solid State Commun. 91, 125 (1994)
- [11] Mubark, A. A., and Mousa, A. A. “The Electronic and Optical Properties of the Fluoroperovskite $BaXF_3$ (X= Li, Na, K, and Rb) Compounds”. Computational Materials Science 59: 6-13 (2012)
- [12] K. Neupane and R. K. Thapa. “Study of Electronic Properties of Fluoride Perovskite $BaLiF_3$ Using FP-LAPW Method”. Journal of Materials Science and Engineering A 7 (11-12) 311-314 (2017)
- [13] M. Pommellec, 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, P. 333 (1956)
- [16] R. De. L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12(1926)547
- [17] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, Xinxin Zhang, Yanming Ma, A. Svane and N. E. Christensen. “Calculated high-pressure structural properties, lattice dynamics and quasi particle band structures of perovskite fluorides $KZnF_3$, $CsCaF_3$ and $BaLiF_3$ ”. University of Hyderabad for providing the computational facility. September 26, 2018

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques du matériau BaLiF_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 pour le composé, révèlent la présence d'un gap énergétique, direct au point Γ 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 BaLiF_3 . Ces courbes ont donné une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales. Le composé a une forte liaison ionique dans Li-Ba et Li-F avec une forte liaison covalente entre le Ba-F.

Conclusion générale

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 BaLiF_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 BaLiF₃. 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 BaLiF₃ est de 7.4324eV, ce qui est important et donc BaLiF₃ 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 BaLiF₃ 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 BaLiF₃. 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 BaLiF₃, we have found from our study that the band gap (Γ - Γ) of BaLiF₃ is 7.4324eV which is large and hence BaLiF₃ 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 BaLiF₃ 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 والإلكترونية لمركب BaLiF₃ وذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية طيبا (FP-LAPW+lo) التي تركز على نظرية الكثافة الإلكترونية (DFT) لأجل حساب كمون تبادل والارتباط (XC) ثم استعمال تقريب كثافة موضع (LDA) وتقريب تدرج معمم (GGA) بالإضافة إلى تقريب Engel-Vosko (EV-GGA). إن الخصائص البنيوية مثل ثابت شبكة معامل الانضغاطية ومشتقه موافقة مع نتائج نظرية متوفرة أما بالنسبة لخصائص الإلكترونية فقد بينت نتائج متحصل عليها لبنية الإلكترونية وكثافة حالات أن مركب BaLiF₃ يتميز بفجوة طاقة مباشرة (Γ - Γ) بالإضافة إلى هذا فإن استخدامنا لتقريب جديد (EV-GGA) حساب فجوات طاقة أثبت أن نتائج متحصل عليها جد ايجابية مقارنة مع نتائج استعمال تقريب كثافة موضع (LDA) و تقريب كثافة موضع معمم (GGA). فإن نتيجة مكتشفة تبين أنه يمكن استخدام BaLiF₃ بكفاءة في الأجهزة بصرية الإلكترونية مستندة إلى الأشعة فوق البنفسجية

كلمات بحث: LDA, GGA, EV-GGA, فلور بيروفسكايت, خواص الإلكترونية.