

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE 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 du rayonnement

Par

BELMABROUK Fatima

Sur le thème

*Étude des premiers principes des propriétés du composé pérovskite
 BiAlO_3*

Soutenu le : 13/09/2020 devant le jury composé de :

Mr. ZEMOULI Mostefa	M.C.A	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. MARBOUH Norredine	Docteur	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. EL KEURTI Mohammed	Professeur	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
Mlle. SAADAOUI Fatiha	M.A.B	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinatrice

Année Universitaire 2019 - 2020

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes parents

A mes frères et mes sœurs

A toute ma famille.

A mes amies

Remerciements

Je remercie en premier lieu mon Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce travail, également je remercie infiniment mes parents, qui m'ont encouragé et aidé à arriver à ce stade de ma formation.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur **Dr. Norredine MARBOUH**, qui a supervisé ce travail de recherche dont il est l'initiateur. Je le remercie pour son savoir, ces critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période de simulation de ce travail. Je voudrais aussi remercier monsieur **Kadda AMARA**, Professeur à l'université de Saïda pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury. Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude aux messieurs : **Mohammed EI KEURTI**, Professeur à l'université de Saïda et M^{lle} **Fatiha SAADAOUI**, Maître de Conférence B à l'université de Saïda d'avoir acceptés d'examiner et juger ce travail.

Enfin, j'aimerais remercier du fond du cœur toute ma famille pour leur soutien le long de ces années d'études et leur accompagnement dans la vie.

Je remercie ma mère, mon père pour tous les efforts et les sacrifices qu'ils ont faits pour moi, de m'avoir encouragé, et cru en mes capacités, merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

J'adresse une reconnaissance sans limite à ma sœur pour m'avoir supporté, soutenu et d'être de tout temps à mes côtés. Ce qui m'a permis de garder un excellent moral.

Abstract

In this work we studied the structural, elastic, electronic and optical properties of the perovskite BiAlO_3 compound, using the linearized augmented plane wave method with a full potential (FP-LAPW) as part of the functional density theory (DFT) implemented in the Wien2k code. The exchange and correlation potential is treated by the generalized gradient approximation (GGA-PBEsol). The structural parameters, namely the lattice parameter, bulk modulus and their pressure derivative, which are in good accordance with available theoretical data. The elastic constants and the associated elastic moduli suggest that BiAlO_3 compound is mechanically stable and fragile. The band structures reveal that BiAlO_3 is semiconductor with indirect band gap (M-X) of 1.55 eV. We also analyse the optical properties such as the dielectric function, refractive index, reflectivity and absorption coefficient. The indirect band gap nature and high absorption power of this compound in the visible ultraviolet energy range imply that this perovskite can be used in optical and optoelectronic devices working in this range of the spectrum.

Keywords : Perovskite, DFT, band gap, optical properties, absorption coefficient.

Résumé :

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du composé pérovskite BiAlO_3 , en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol). Les propriétés structurales, à savoir le paramètre de réseau, le module de compressibilité et leur dérivée par rapport à la pression, sont en bon accord avec les données théoriques disponibles. Les constantes et les modules élastiques associés suggèrent que le composé BiAlO_3 est mécaniquement stable et fragile. La structure de bande révèle que le composé BiAlO_3 est un semi-conducteur à gap indirect (M-X) de 1.55 eV. Nous analysons également les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité et le coefficient d'absorption. La nature de la bande interdite indirecte et la puissance d'absorption élevée de ce composé dans la gamme d'énergie ultraviolette visible implique que cette pérovskite peut être utilisée dans des dispositifs optiques et optoélectroniques fonctionnant dans cette gamme du spectre.

Mots clés : Pérovskite, DFT, bande interdite, propriétés optiques, coefficient d'absorption.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I: Généralités sur le composé étudié BiAlO₃

II.1.Introduction	06
II.2.Description de la structure pérovskite.....	06
II.3.Distorsions de la structure idéale	08
II.4.Les conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....	09
II.4.1. Facteur de tolérance (t).....	09
II.4.2. L'ionicité des liaisons anions-cations.....	09
II.5. Type des Pérovskites.....	10
II.5.1. Pérovskite tétragonale	10
II.5.2. Pérovskite rhomboédrique	10
II.5.3. Pérovskite Orthorhombique	10
II.5.4. Pérovskite monoclinique et triclinique	10
II.6. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite.....	11
II.7. Synthèse et la structure cristalline composé BiAlO ₃	11
II.8. Application technologique des matériaux pérovskites.....	12
Références.....	14

Chapitre II: Le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1.Introduction.....	17
II.2.Equation de Schrödinger :.....	17
II.3.L'approximation de Born- Oppenheimer	18
II.4.L'approximation de Hartree-Fock	19
II.5.Théorie de la fonctionnelle de la densité	20
II.5.1 Introduction	20
II.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	20
II.5.3. Méthode de Kohn et Sham.....	21
II.5.4. Approximation de la densité locale (LDA).....	24
II.5.5 Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	24
II.6 Méthode des calculs.....	25

II.6.1 Introduction.....	25
II.6.2 La méthode de l'onde plane augmentée linéarisées (FPLAPW).....	25
II.6.3 La méthode de l'onde plane augmentée (APW).....	26
II.6.4 Principe de la méthode LAPW.....	28
II.6.5 Le concept de la méthode FP-LAPW.....	29
II.6.6 Le code Wien2k.....	30
Références	33

Chapitre III : Résultat et Discussion

III.1. Introduction.....	35
III.2. Détails de calcul.....	35
III.3. Résultats et discussion.....	35
III.3.1. Propriétés structurales.....	35
III.3.2. Propriétés élastiques.....	39
III.3.3 Propriétés électroniques.....	43
III.3.3.1. Structure de bande.....	43
III.3.3.2 Densités d'états.....	44
III.3.4. Propriétés optiques.....	45
III.3.4.1. La fonction diélectrique.....	46
III.3.4.2 Indice de réfraction.....	48
III.3.4.3 Réflectivité.....	49
III.3.4.4 Absorption.....	49
Références.....	51
Conclusion générale	53

Liste des figures

Figure I.1 : Structure idéale de la pérovskite ABO_3	07
Figure I.2 : Maille élémentaires de la pérovskite simple cubique ABO_3 d'origine en A (Fig. I.2.a), et origine en B (Fig. I.2.b).....	07
Figure I.3 : Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre	08
Figure II.1 : Processus de la $n^{\text{ième}}$ itération dans le cycle auto-cohérent des équations de Kohn et Sham.....	23
Figure II.2 : : potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimension : (a) potentiel totale, et (b) potentiel muffin-tin.....	26
Figure II.3 : Potentiel «Muffin-Tin».....	27
Figure II.4 : Structure du code Wien2k.....	32
Figure III.1: (a) Structure cristalline et (b) la variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé $BiAlO_3$	38
Figure. III.2 : Visualisation en 3D de la dépendance directionnelle du module de Young E du composé $BiAlO_3$	43
Figure. III.3 : Structure de bande électronique du composé $BiAlO_3$	44
Figure III.4 : Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du pérovskite $BiAlO_3$	45
Figure III.5 : (a) Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et (b) partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique de la pérovskite $BiAlO_3$	47
Figure III.6 : La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie incidente des photons de la pérovskite $BiAlO_3$	48
Figure III.7: Spectre de la réflectivité du composé $BiAlO_3$	49
Figure III.8: Le coefficient d'absorption du composé $BiAlO_3$	50

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les paramètres de réseau et les positions atomiques dans BiAlO_3	12
Tableau III.1 : Le paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B_0 (en GPa) et sa dérivée B' pour le composé BiAlO_3 comparé avec autres résultats théoriques.	38
Tableau III.2 : Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), rapport de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et rapport B/G pour le composé BiAlO_3	42
Tableau III.3 : Gap énergétique du perovskite BiAlO_3 comparés à d'autres valeurs théoriques.....	44
Tableau III.4 : Limites de fréquence nulle de la partie réelle $\varepsilon_1(0)$, l'indice de réfraction $n(0)$ et la réflectivité $R(0)$ du composé BiAlO_3	50

Introduction

générale

Introduction générale

La science des matériaux joue un rôle très important dans le développement technologique et la recherche scientifique. Le développement des simulations informatiques a favorisé des études importantes dans le domaine de la matière condensée. Le rôle de la matière condensée est d'interpréter et éventuellement de prévoir, à l'aide de théories microscopiques, les propriétés structurales, mécaniques, électroniques, thermiques, magnétiques et optiques des solides. Selon la nature des atomes qui les composent, les solides se rangent dans des catégories variées : métaux, semi-conducteur, isolants, supraconducteurs, solides magnétiques, polymères, verres, etc., aux propriétés extraordinairement diversifiées.

La mécanique quantique est devenue un aspect capital en physique moderne car elle joue un rôle essentiel pour la description et la compréhension des phénomènes naturels. En conséquence, dès que ces derniers se produisent à une échelle atomique ou subatomique, ils ne sont expliqués que dans le cadre de la physique quantique. Ne peuvent pas être comprises par mécanique classique. La mécanique quantique est considérée comme la base de notre compréhension de tous les phénomènes naturels.

Le développement des techniques de simulation informatique nous permet de calculer les propriétés structurales et électroniques avec une grande précision grâce à la méthode du premier principe. Actuellement, l'explication des phénomènes quantiques (électroniques, magnétiques et optiques...) est possible dont les expérimentations étaient impossibles auparavant.

Depuis plus de deux décennies, les matériaux à structure pérovskite présentent un grand intérêt à cause de leurs propriétés électriques et magnétiques uniques et de leur comportement optique particulier. Les oxydes pérovskites de structure ABO_3 où A est un alcalin ou un alcalin terreux et B est un métal de transition forment actuellement une nouvelle classe des matériaux prometteuse. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant les propriétés physiques recherchées pour des applications technologiques ciblées comme la ferroélectricité, l'antiferromagnétisme, la semi-conductivité et les propriétés optiques.

Ces dernières années, les propriétés de la pérovskite $BiAlO_3$ a fait l'objet d'un intérêt croissant. Expérimentalement, le composé $BiAlO_3$ a été synthétisé au moyen de techniques à haute pression et haute température [1-3]. Présent de nombreuses propriétés intéressantes avec des structures distinctes à température ambiante. Le composé $BiAlO_3$ se cristallise dans une structure tétragonale de groupe d'espace $R3c$ non centrosymétrique. Le composé $BiAlO_3$ est

Introduction générale

instable, se décompose sans transition de phase lorsqu'il est chauffé à plus de 820 K. BiAlO_3 peut être utilisé comme système modèle pour étudier l'origine de la ferroélectricité dans les multiferroïdes à base de Bi, sans complication supplémentaire du comportement magnétique.

L'objectif principal du travail de recherche mené au cours de cette thèse est l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optique du composé BiAlO_3 dans la phase cubique. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [4] implémentée dans le code Wien2k [5]. Le potentiel d'échange-corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé avec la version révisée (GGA-PBEsol) [6].

Ce travail est constitué de trois chapitres :

Le premier chapitre présente un aperçu historique sur le développement de pérovskite ainsi qu'une description des caractéristiques physiques du matériau étudié. Dans le deuxième chapitre sont présentés les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi la méthode de calcul FP-LAPW. Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons nos résultats sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du pérovskite BiAlO_3 . Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Références

- [1] A. A. Belik, M. Takano, M. V. Boguslavsky, S. Y. Stefanovich, and B. I. Lazoryak, *Chem. Mater.* 18, 133 (2006).
- [2] A. A. Belik, S. Y. Stefanovich, B. I. Lazoryak, and E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater.* 18, 1964 (2006).
- [3] A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, S. Y. Stefanovich, B. I. Lazoryak, and E. Takayama-Muromachi, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 706 (2006).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane, Wavep Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2001.
- [5] Sjöstedt, E., Nordström, L., Singh, D.J.: An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Commun.* 114, 15–20 (2000).
- [6] Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K.: Restoring the density gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 (2008).

Chapitre I

Généralités sur le composé
étudié BiAlO_3

I.1. Introduction

Le terme pérovskite était à l'origine réservé au minéral CaTiO₃ qui a été découvert par le géologue Gustav Rose en 1839 à partir des échantillons obtenus dans les montagnes de l'Oural. Il a pris son nom du minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski [1,2].

Les premières pérovskites synthétisées ont été produites par Goldschmidt (1926) de l'Université d'Oslo (Norvège), ce qui a conduit à l'emploi du terme pérovskite comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale que CaTiO₃. Ainsi; ce terme structural « pérovskite » a été étendu à toute une famille de composés, pouvant être identifiés à partir de la formule générale ABX₃, pour laquelle A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X représente l'oxygène, le soufre ou un halogène. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous limiterons aux composés oxydes de formule générale ABO₃.

I.2. Description de la structure pérovskite

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite, un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO₃ [3]. La maille prototype contient une seule molécule ABO₃, selon la figure I.1 avec :

- A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- B, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 6).
- O est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).
- Les atomes A occupent les sommets des cubes.
- Les atomes B occupent les centres des cubes.
- Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes.

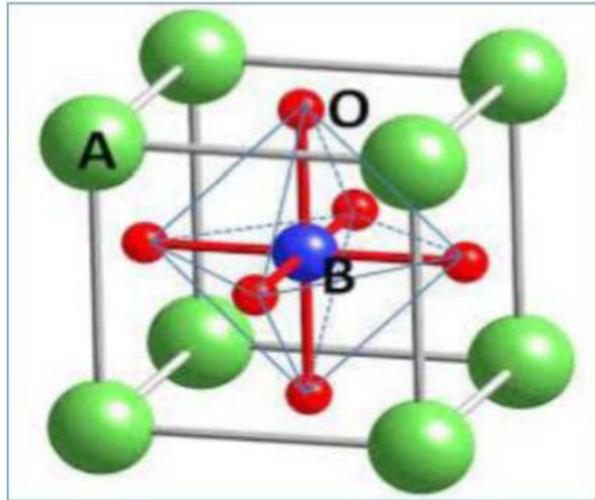


Figure I.1: Structure idéale de la pérovskite ABO₃.

En fonction du choix de l'origine, il y a 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 oxygènes se trouvent au milieu de chaque face, dans la position 3d (0, 1/2, 1/2) (Figure I.2.a). Dans la deuxième structure, l'origine est 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), les oxygènes se trouvant au milieu de chaque arête, dans la position 3c (1/2, 0, 0) (Figure I.2.b).

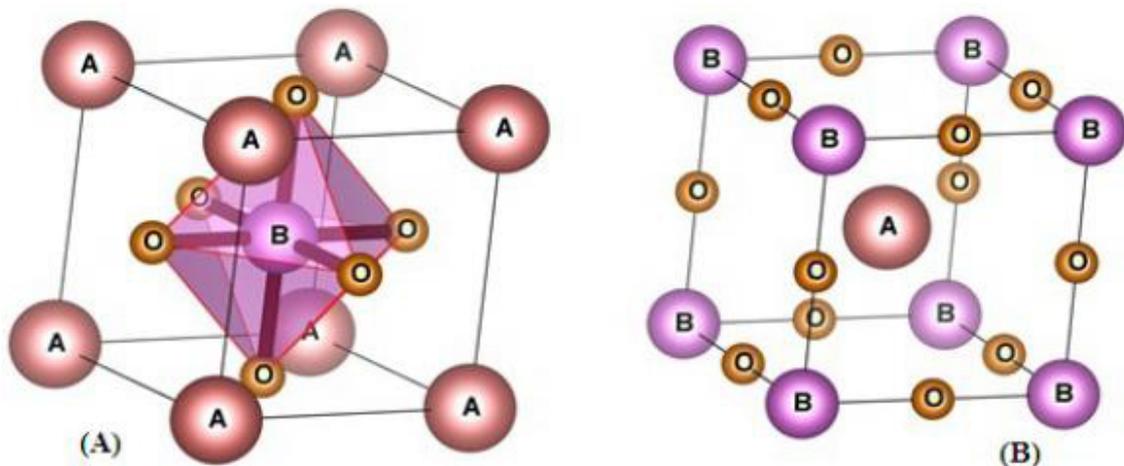


Figure I.2 : Maille élémentaires de la pérovskite simple cubique ABO₃ d'origine en **A** (Fig. I.2.a), et origine en **B** (Fig. I.2.b).

On distingue généralement deux types de structures pérovskites suivant l'occupation des sites A et B:

- Les pérovskites simples :Ce sont les structures ABO₃ dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ((BaTiO₃, KNbO₃, NaTaO₃, CaTiO₃...).
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : PbMg^{1/3} Nb^{2/3} O₃, PbSc^{1/2} Ta^{1/2} O₃, Na^{1/2} Bi^{1/2} TiO₃,...

I.3. Distorsions de la structure idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO₆. Les phases de type pérovskite idéale de symétrie Pm $\bar{3}$ m sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est à dire suivant (figure I.3) :

- les 3 axes d'ordre 4 (L₄) dans la phase quadratique.
- les 6 axes d'ordre 2 (L₂) dans la phase orthorhombique.
- les 4 axes d'ordre 3 (L₃) dans la phase rhomboédrique.

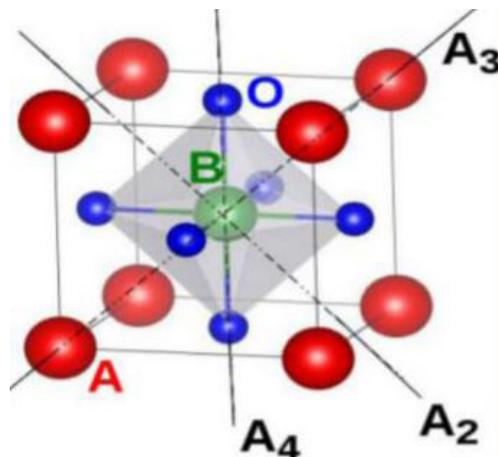


Figure I.3 : Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

II.4. Les conditions de stabilité d'une structure pérovskite

La structure pérovskite de symétrie cubique est le cas idéal, est déformée et présente des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques. Si on évalue les mécanismes responsables de ces déformations, On trouve :

- Déformations des octaèdres BO₆.
- Déplacements des cations B dans les octaèdres.
- Inclinaison des octaèdres.

Les deux premiers sont la conséquence des instabilités électroniques telle que la distorsion de Jahn-Teller pour laquelle la déformation de la structure peut être due à la compression des octaèdres BO₆ [4, 5]. Le troisième peut être réalisé par inclinaison (tilting en anglais) des octaèdres BO₆ reliés par le sommet. Ce type de distorsion est observée lorsque le noyau du cation A est faible. C'est pour cela que la stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs : Le facteur de tolérance « t », et le facteur ionicité des liaisons anions-cations.

I.4.1. Facteur de tolérance (t)

L'effet de taille est généralement quantifié par le facteur de tolérance (t), défini par V.M. Goldschmidt [6].

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

où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques des ions A, B et O, respectivement.

I.4.2. 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 structure pérovskite de type ABX₃ est quantifié d'après l'échelle de Pauling [7] à partir de la différence d'électronégativité qui est donnée par:

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad \text{I.2}$$

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.

I.5. Type des Pérovskites

I.5.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO₃ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = b = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type PbTiO₃ les polyèdres TiO₆ sont plus tordus que dans BaTiO₃, cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et la rayon ionique du Pb(II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [8].

I.5.2. Pérovskite rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \approx 90^\circ$ où $\alpha \approx 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \approx 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO₃, PrAlO₃, LaNiO₃ et LaCoO₃[9].

I.5.3. Pérovskite orthorhombique

La structure GdFeO₃ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues, son groupe d'espace est Pbnm et ces paramètres de mailles sont : $a=5.346 \text{ \AA}$, $b=5.616 \text{ \AA}$ et $c=7.666 \text{ \AA}$ avec $z = 4$. Ces derniers sont liés au pseudo maille cubique : $a \sim b \sim \sqrt{2a'}$ et $c \sim 2a'$ [10].

Dans cette structure, les octaèdres de FeO₆ sont distordus et inclinés. En outre, le polyèdre GdO₁₂ est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8+4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO₃, NaMgF₃, LaYbO₃ et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO₃, LnGaO₃, LnFeO₃, LnMnO₃, LnRhO₃...

I.5.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO₃, BiScO₃) monocliniques ou (AgCuF₃ et CsPbI₃, PbSnO₃, BiCrO₃, etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans

d'autres cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple, par exemple, les phases de type GdFeO₃ ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo- maille monoclinique.

I.6. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Pour les systèmes simples d'oxyde ABO₃ la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type :A_{1-X}A'_XBO₃, AB_{1-X}B'_XO₃, A_{1-X}A'_XB_{1-Y}B'_YO₃, A₂BB'O₉.

D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres qu'ABO₃ peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés.

I.7. Synthèse et la structure cristalline composé BiAlO₃

Les pérovskites contenant Bi et Pb avec des métaux de transition ont reçu une attention renouvelée ces dernières années en raison du grand intérêt porté aux matériaux multiferroïques [11, 12]. Dans les systèmes multiferroïques, deux ou les trois propriétés (anti) ferroélectricité, (anti) ferromagnétisme et ferroélasticité se produisent dans la même phase. De tels systèmes sont de nature rare [13] mais potentiellement avec de larges applications technologiques [11,12,14]. Il est à noter que la plupart des composés de type pérovskite simples ne peuvent être préparés qu' une technique à haute pression a été utilisée [15-20, 21-24]. Cependant, on en sait peu sur les composés simples contenant du Bi- BiMO₃ avec des ions M non magnétiques (M=Al, Sc, Ga et In). Des mélanges stoechiométriques de Bi₂O₃, Al₂O₃ et Ga₂O₃ ont été pressés en pastilles et recuits à 1023 K pendant 8 h. La diffraction des rayons X (XRD) sur poudre a montré que les mélanges résultants (précurseurs) consistaient en Al₂O₃ et Bi₂₅AlO₃₉ pour BiAlO₃ et Bi₂Ga₄O₉ et Bi₂₅GaO₃₉ pour BiGaO₃. Les précurseurs ont été placés dans des capsules d'Au et traités à 6 GPa dans un appareil à haute pression de type ceinture à 1273 K pendant 40 min pour le BiAlO₃ et à 1473 K pendant 15 min pour le

BiGaO₃. Après le traitement thermique, les échantillons ont été trempés à température ambiante, et la pression a été lentement relâchée. Le BiAlO₃ a été récupéré d'une capsule d'Au sous forme de pellet dur, était blanc avec une teinte jaune et contenait une petite quantité d'impuretés non identifiées.

L'indexation des réflexions de Bragg dans les données XRD de BiAlO₃ a révélé qu'il se cristallise dans la structure hexagonale avec des paramètres de réseau de $a = 5.375 \text{ \AA}$ et $c = 13.393 \text{ \AA}$ et de groupe spatial $R3c$ (#161). Le modèle XRD de BiAlO₃ s'est avéré très similaire à celui de BiFeO₃. Paramètres du réseau et les positions atomiques pour BiAlO₃ sont énumérés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Les paramètres de réseau et les positions atomiques dans BiAlO₃.

BiAlO ₃	$R3c$ (#161)	$a = 5.37546 \text{ \AA}$	$b = 5.37546 \text{ \AA}$	$c = 13.39334 \text{ \AA}$
Atomes	Site	x	Y	z
Bi	6a	0	0	0
Al	6a	0	0	0.2222
O	18b	0.5326	0.0099	0.9581

I.8. Applications technologiques des matériaux pérovskites

Les pérovskites jouent un rôle important dans la technologie de l'industrie. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs [25], les appareils à micro-ondes [26], les manomètres et l'électronique ultrarapide [27]. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées [28], elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité) [29], accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) [30] et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance) [31]. Les pérovskites avec les ions de métaux de transition (MT) occupants le site B, montrent une variété énorme de propriétés électroniques ou magnétiques intrigantes [32]. 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 [33]. 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 [34]. Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des

applications dans les céramiques transparentes [35], les colorants non polluants [36], les cellules photovoltaïques [37] ou les piles à combustibles [38]. 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 « Pérovskites - chemical chameleon » [39].

Références

- [1] R. M. Hazen, *Scientific American* **258**, 74 (1988).
- [2] M. Welch, *Mineralogical Magazine* **67**, 419 (2003).
- [3] R. Mitchell, Ontario, Canada (2002).
- [4] H. A. Jahn and E. Teller, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* **161**, 220 (1937).
- [5] H.A.Jahn and E. Teller, *Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I-Spain Degenerancy. Proc.Roy.Soc.London. A164 :117.1938.*
- [6] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII* (1928).
- [7] L. Pauling, New York: Cornell University Press. p. 267, (1967).
- [8] K.-S. Song, H. X. Cui, S. D. Kim, and S.-K. Kang, *Catalysis Today* **47**, 155 (1999).
- [9] P. Duran, J. Tartaj, F. Capel, and C. Moure, *Journal of the European Ceramic Society* **24**, 2619 (2004).
- [10] M. SHELEF, G. W. GRAHAM, and R. W. McCABE, in *Catalysis by Ceria and related Materials* (World Scientific, 2002), p. 343.
- [11] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T.-h. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [12] N. Hur, S. Park, P. Sharma, J. Ahn, S. Guha, and S.-W. Cheong, *Nature* **429**, 392 (2004).
- [13] Hill, N. A. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 6694.
- [14] M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa, and M. Takano, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 8889 (2005).
- [15] Y. Tomashpol'skii, E. Zubova, K. Burdina, and Y. Venevtsev, *Inorg. Mater.* **3**, 1861 (1967).
- [16] W. Roth and R. DeVries, *Journal of applied physics* **38**, 951 (1967).
- [17] F. Sugawara, S. Iiida, Y. Syono, and S.-i. Akimoto, *Journal of the Physical Society of Japan* **25**, 1553 (1968).
- [18] S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata, *Solid State Ionics* **172**, 557 (2004).
- [19] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura, *Physical Review B* **67**, 180401 (2003).

- [20] (a) E. Montanari, L. Righi, G. Calestani, A. Migliori, E. Gilioli, and F. Bolzoni, *Chemistry of materials* **17**, 1765 (2005). (b) R. Seshadri and N. A. Hill, *Chemistry of materials* **13**, 2892 (2001).
- [21] (a) Niitaka, S.; Azuma, M.; Takano, M.; Nishibori, E.; Takata, M.; Sakata, M. Meeting Abstracts of the Physical Society of Japan, 59th Annual Meeting, March 27 - 30, 2004, Kyushu University; Vol. 59, Issue 1, Part 3, p 511 (ISSN 1342-8349). (b) Azuma, M.; Niitaka, S.; Belik, A. A.; Ishiwata, S.; Kanda, H.; Yamada, I.; Takano, M. 4th International Conference on Inorganic Materials, Antwerp, Belgium, September 19 - 21, 2004, Book of Abstracts; Elsevier: Amsterdam, 2004; p 204.
- [22] S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, and K. Kato, *Journal of Materials Chemistry* **12**, 3733 (2002).
- [23] R. V. Shpanchenko, et al., *Chemistry of materials* **16**, 3267 (2004).
- [24] A. A. Belik, M. Azuma, T. Saito, Y. Shimakawa, and M. Takano, *Chemistry of materials* **17**, 269 (2005).
- [25] G. Desgardin, H. Bali, and B. Raveau, *Materials Chemistry and Physics* **8**, 469 (1983).
- [26] G. Demazeau, *J. Développements Technologiques et Scientifiques* **12**, 933 (2009).
- [27] M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier, and C. Schlenker, *J. Chim. Sol* **47**, 113 (1983).
- [28] S. Gariglio et J.M. Triscone, *Compte Rendu Physique* **59**, 1 (2011).
- [29] R. Von Der et al. *solides State Communications* **3**, 151 (1979).
- [30] P. Guillaume et al. *Comptes Rendus Chimie* **12**, 731 (2009).
- [31] Chun-lian Hu et al. *Solide State Communications* **149**, 334 (2009).
- [32] S. Nirpendra, J. R. Yul, *Journal of the Korean Physical Society* **53**, 806 (2008).
- [33] J.P. Monthéard et al. *European Polymer Journal* **12**, 1158M, (1988).
- [34] Site web :www.newtonphysics.on.ca/info/author.htm.
- [35] Ph. Courty, H. Ajoy, Ch. Marcilly, and B. Delmon, *Powder Technology* **7**, 21 (1973).
- [36] J. G. Mc Carty and H. Wise, *Catal. Today* **8**, 231 (1990).
- [37] A. Kunioka and Y. Sakai, *Solid-State Electronics* **8**, 961 (1965).
- [38] N. Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, *J. Am. Ceram. Soc* **76**, 563 (1993)
- [39] A. Reller, T. Williams, *Chemistry in Britain* **25**, 1227 (1989).

Chapitre II

**Le fondement de la
théorie de la
fonctionnelle de la
densité**

II.1 Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode les plus importantes utilisées en physique et en chimie théorique pour définir les propriétés d'un système multi-particulaire, c'est l'un des calculs quantiques les plus utilisés car il peut être appliqué à divers systèmes à grande vitesse.

Les méthodes traditionnelles de résolution de ces problèmes sont basées sur l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs atomes, en particulier la théorie d'Hartrée-Fock est les méthodes qui sont déduites sur la fonction d'onde à $3N$ variable (ou N est le nombre total de molécules).

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est le remplacer la fonction d'onde par la fonction de la densité de seulement trois variables et de la transformer en base de calcul, il est donc beaucoup plus facile de gérer ce concept mathématique, la DFT est un remaniement de la matière quantique et sa transformation d'un système multi-particule en un système mono-particule.

II.2 Equation de Schrödinger :

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction :

Les électrons qui sont des particules légères et les noyaux qui sont beaucoup plus lourds.

Définir les positions des électrons par, r_1, r_2, \dots et par, R_1, R_2, \dots celles des noyaux.

Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger :

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

Où H est l'opérateur hamiltonien du cristal, Ψ sa fonction propre et E l'énergie propre du système.

L'hamiltonien H est donné par :

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{II.2})$$

Tel que :

T_e : Est énergie cinétique des électrons.

$$T_e = -\frac{\hbar}{2m} \sum_l \Delta_l \quad (\text{II.3})$$

T_N : Est énergie cinétique des noyaux.

$$T_N = -\frac{\hbar}{2M} \sum_I \Delta_I \quad (\text{II.4})$$

V_{e-e} : Interaction répulsive (électron-électron).

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.5})$$

V_{N-N} : Interaction répulsive (noyaux-noyaux).

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum \frac{z_k z_l e^2}{4\pi\epsilon |\vec{R}_l - \vec{R}_k|} \quad (\text{II.6})$$

V_{e-N} : Interaction attractive (noyaux-électron).

$$V_{e-N} = \sum U_{ik} = \frac{1}{2} \sum \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.7})$$

e : la charge de l'électron. m : la masse de l'électron. M : masse du noyau.

r_i et r_j : définissent respectivement, les positions des électrons (i) et (j).

R_k et R_l : définissent respectivement, les positions des noyaux (k) et (l).

Z_k et Z_l : sont respectivement, les nombres atomiques des noyaux (k) et (l).

L'équation de Schrödinger (II.1) contient $3(Z+1)N$ variables, N étant le nombre d'atomes, en posant $Z=14$, le nombre des variables sera égale $2.1024 \approx 1024$ [1]. Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

II.3 Approximation de Born – Oppenheimer

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [2], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau périodique rigide des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux, l'énergie potentielle *noyaux-*

noyaux V_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

Tel que :

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.8})$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (II.1) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

II.4 Approximation de Hartree-Fock :

En 1930, Fock [3] a montré que les solutions de l'hamiltonien violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = -\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II.9})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Ou, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i . Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « *déterminant de Slater* ».

La fonction ϕ conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{Ne} \int d^3r' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^{Ne} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3r' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r})\right) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.10})$$

Où σ représente le spin.

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions *électrons-électrons* produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'*approximation de Hartree-Fock (AHF)*, qui sont appelés termes *d'énergie de corrélation* selon Wigner [4]. Toute une catégorie de méthodes, dites *d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction)* s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configurations croît rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes. En

principe l'*AHF* pose un problème du fait du caractère non local du potentiel *d'échange*. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

II.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.5.1 Introduction :

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de *Hartree* [5] et *Hartrée-Fock* [3].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de *Thomas* et *Fermi* qui ont tentés d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de *Hartrée-Fock* à cause de l'absence du terme *d'échange-corrélation*.

Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de *Thomas* et *Fermi* une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II.5.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

- ❖ 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 (r) [6].
- ❖ Le deuxième théorème (*principe variationnel*) : Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique (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 [6]:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.11})$$

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 première terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme E_{xc} .

II.5.3 Méthode de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [7] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$.

Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.12})$$

Où :

T_0 : est l'opérateur de l'énergie cinétique du système sans interaction.

V_H : désigne l'opérateur du potentiel de *Hartree* (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{XC} : Le terme qui comprend les effets de l'*échange* et de la *corrélation*.

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de *Hartree* et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte dans l'énergie d'*échange* et *corrélation* $E_{XC}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + \int \frac{d^3r_j}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) + V_{XC}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.13})$$

Où le potentiel d'*échange et corrélation* est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.14})$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.15})$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I.13), appelées équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{XC} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC} + V_{ext} \quad (\text{II.16})$$

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

La méthode de Kohn et Sham demeure exacte dans sa formulation, car tous les termes de l'énergie ainsi que leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation, qui n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif.

Plus la connaissance de ce dernier sera précise, plus la densité sera obtenue avec précision, et donc plus proche sera l'énergie déterminée par rapport à l'énergie exacte. De ce fait, la fonctionnelle d'échange et de corrélation doit être approchée de manière à fournir une description aussi précise que possible du système. Dans tous les cas, il est nécessaire de recourir à diverses approximations dont nous allons présenter les plus utilisées.

Ces équations, du fait de leur interdépendance, doivent être résolues de manière auto-cohérente, c'est-à-dire à l'aide d'un processus itératif à partir d'une densité initiale tel que montré sur le schéma suivante :

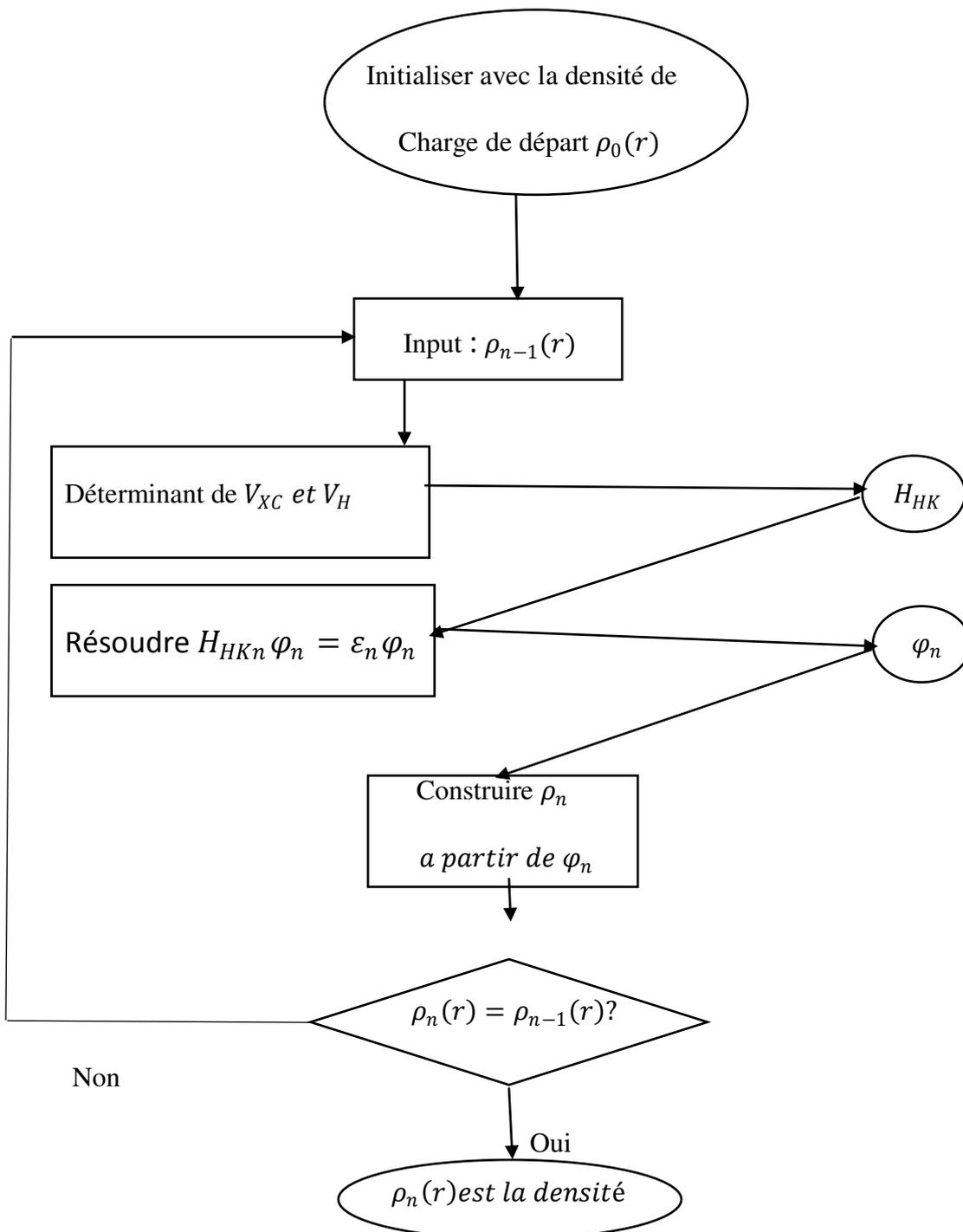


Figure II.1 : Processus de la $n^{\text{ième}}$ itération dans le cycle auto-cohérent des équations de Kohn et Sham.

II.5.4 Approximation de la densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{XC} [(\mathbf{r})]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [8], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{I.17})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité que l'on connaît sa forme.

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.18})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (\text{II.19})$$

II.5.5 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 donné par l'équation [9] :

$$E_{XC}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r \varepsilon(n(r), \vec{\nabla} n(r)) \quad (\text{II.20})$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\varepsilon(n(r), \vec{\nabla} n(r))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Enzerhofs [9] 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.

II.6 Méthode de calcul :

II.6.1 Introduction :

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques et mécaniques des matériaux, plusieurs méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [10,11], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités (*OPW*) [11,12] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «s-p» des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (*APW*) [13] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (*KKR*) [14,15] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [16] : Ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (*LMTO*), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.6.2 La méthode de l'onde plane augmentée linéarisées (FPLAPW) :

En 1937, Slater [17] a développé la méthode de l'onde plane augmentée (*APW*).

Après plusieurs modifications faites par Anderson [16]. Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon $[U(r) = U(|r|)]$ et assumé constant à l'extérieur $[U(r) = U_0]$. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle $[U_0=0]$.

Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{Pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

Avec $r=|r|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FPLAPW).

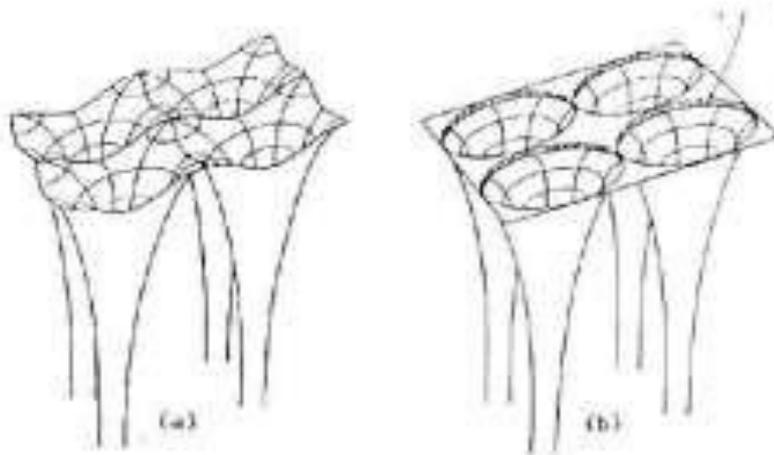


Figure II.2 : potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimension : (a) potentiel totale, et (b) potentiel muffin-tin.

II.6.3 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [18]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin- Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_a . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.3).

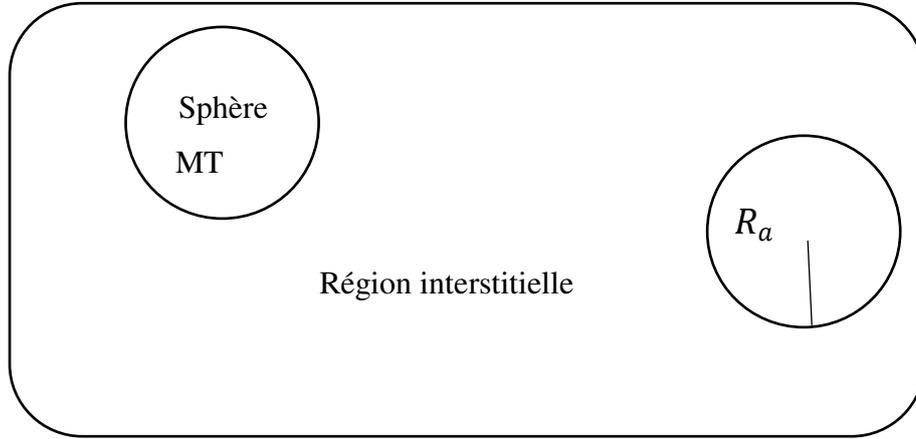


Figure II.3 : Potentiel «Muffin-Tin».

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

Où R_a représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques A_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (\text{II.23})$$

Où $V(r)$ représente le potentiel muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.22) sont orthogonales à tout état propre du cœur.

Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [19] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2U_2}{dr^2} \quad (\text{II.24})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les

Coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du C_G coefficient des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_a)} \sum_G C_G J_l(|k+g|) R_a Y_{lm}^*(k+g) \quad (\text{II.25})$$

L'origine est prise au centre de la sphère; les coefficients A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G ; les paramètres E_l constituent les coefficients variationnels dans cette méthode.

Les fonctions individuelles, d'indice G , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères MT et correspondent, de ce fait, à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).

Ce formalisme fournit une description relativement satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie et de la coordination de la structure du matériau. En outre, les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger mais uniquement pour l'énergie E_l . Il leur manque une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d'onde lorsque la bande d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'énergie d'indice G . Ce qui signifie que les bandes d'énergie, pour un point k donné, ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

En raison de certaines limitations de la méthode APW, d'autres méthodes de calcul de structure électronique (dérivées de la méthode APW) ont été développées, notamment les méthodes LAPW, LAPW+lo et APW+lo [20-22].

II.6.4 Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (I.22), mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G c_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{II.27})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.28})$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l , ils sont de la même nature que A_{lm} .

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

II.6.5 Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [23] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles.

Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{ikr} & r > R_a \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_k V \rho_K e^{ikr} & r > R_a \\ \sum_{lm} V \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

II.6.6 Le code Wien2k :

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Blaha* et *Karlheinz Schwartz* de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwartz et Luitz [24]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [25,26], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [27], les oxydes non ferromagnétiques [28] et même les molécules [29].

Wien2k [30] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le CSHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la (figure I.4) Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

- *NN* : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- *LSTART* : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.
- *SYMMETRY* : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- *KGEN* : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- *DSTART* : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifiée.

Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- *LAPW0* : Génère le potentiel à partir de la densité.
- *LAPW1* : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- *LAPW2* : Calcul les densités de valence.
- *LCORE* : Calcul les états du coeur et les densités.
- *MIXER* : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la figure II.4.

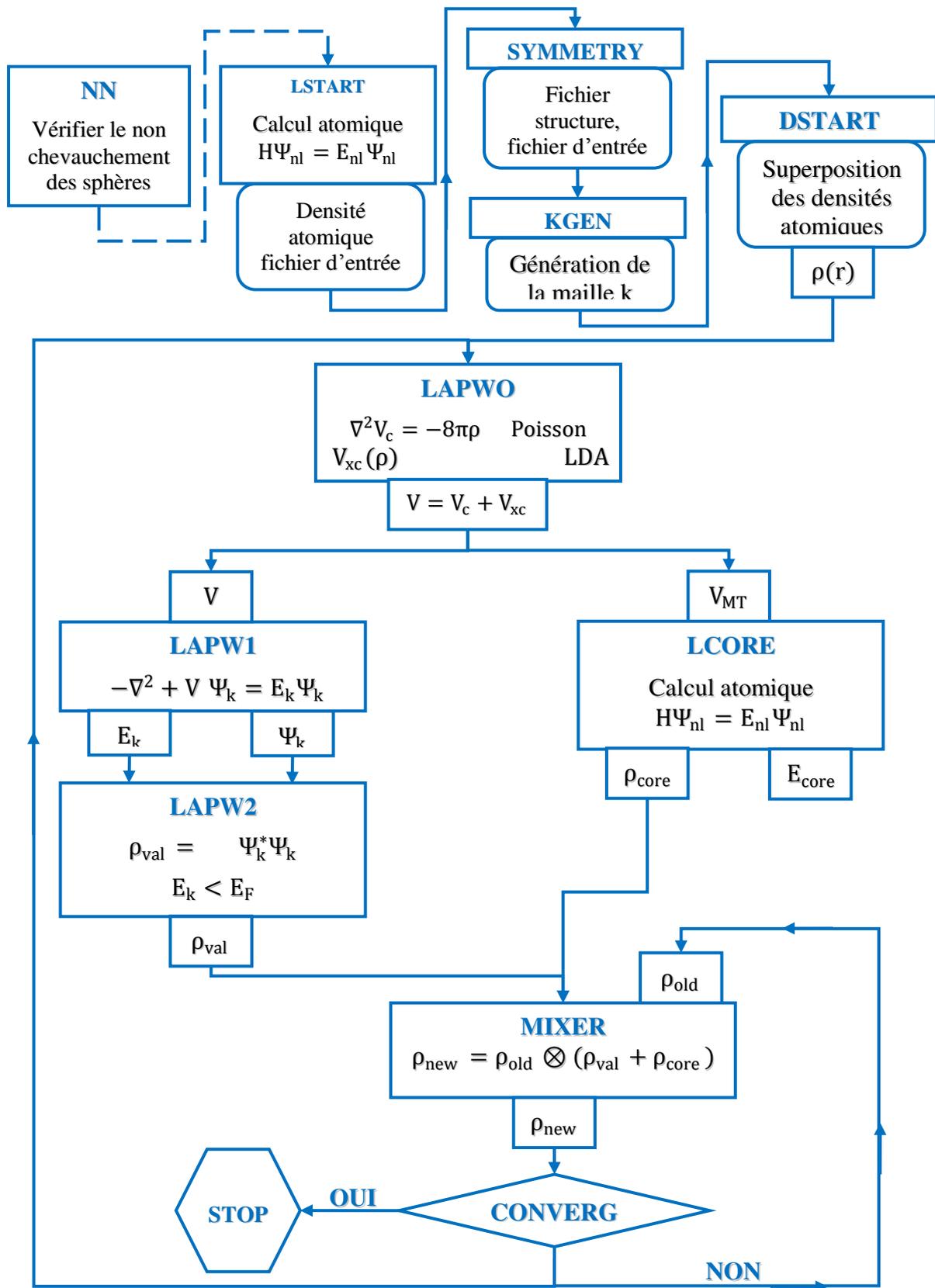


Figure II.4 : Structure du code Wien2k. [31].

Références :

- [1] N.W. Ashcroft, and N. d. Mermin .solid state Physic Ed. Holt, Rene hart and Winston hiladelphia, (1976).
- [2] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, 87, 457 (1927).
- [3] V.A. Fock, Z. Phys., **15**, 126 (1930).
- [4] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc., **34**, 678 (1938).
- [5] D.R. Hartee. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts i, ii, iii. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24:89, 111, 426, 1928.
- [6] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) 864.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [8] L. J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev 145 (1966) 561.
- [9] M. Ferhat, B. Bouhafas, A. Zaoui et al, J. Phys. : condens-Matter. 10 (1995) 7995.
- [10] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [11] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [12] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [13] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [14] J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).
- [15] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [16] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [17] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [19] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [20] D. J. Singh and L. Nordström, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Second Edition, Springer (2006).
- [21] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction (Instituutvoor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4 (to be found at [Http: //www.wien2k.at/reg user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg user/textbooks)).
- [22] [http : //www.wien2k.at/lapw/](http://www.wien2k.at/lapw/).

- [23] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [25] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153 (1989).
- [26] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).
- [27] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).
- [28] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist **81**, 545 (1996).
- [27] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387 (1995).
- [29] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038 (1998).
- [30] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

Chapitre III

Résultats et Discussion

III. 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de la pérovskite BiAlO_3 . Nous avons utilisé dans notre étude les calculs des premiers principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] et la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) [2] introduite dans le code WIEN2K [3]. Cette partie sera donc consacrée à l'interprétation de nos résultats ainsi qu'à leur comparaison avec certains travaux théoriques disponibles dans la littérature.

III.2. Détails de calculs

La méthode FP-LAPW est basée sur l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin, dans lequel le système est divisé en deux régions. La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques où la solution radiale de l'équation de Schrödinger est utilisée et la seconde décrit la région interstitielle restante basée sur développement en ondes planes [4]. Le potentiel du gradient généralisé développé par Perdew-Burke-Ernzerhof pour les solides (GGA-PBEsol) [5] a été utilisé pour calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du composé BiAlO_3 . Nous avons également utilisé les transformations de Kramers-Kronig pour le calcul des propriétés optiques telles que l'indice de réfraction, la réflectivité et l'absorption par l'utilisation des valeurs de fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ [6,7]. Un degré de convergence satisfaisant est atteint en considérant un nombre de fonctions de base FP-LAPW à une énergie de coupure (cuttof) de $R_{mt}K_{max}=9$ (R_{mt} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} est la valeur maximum du module du vecteur d'onde de la maille du réseau réciproque). Les résultats sont obtenus avec une convergence de l'ordre de 10^{-4} Ry. Pour l'intégration nous avons utilisé une maille de $10*10*10$ points-k dans la première zone de Brillouin. Nous avons utilisé des sphères muffin-tin différentes suivant les éléments du composé étudié. Les rayons muffin-tin R_{mt} des éléments constitutifs du matériau étudié sont $\text{Bi} = 2.5$, $\text{Al} = 1.66$ et $\text{O} = 1.66$. L'énergie de coupure, qui définit la séparation entre les états de cœur et les états de valence, est choisie égale à -6 Ry.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Propriétés structurales

Le composé BiAlO_3 appartient à la famille des pérovskites, de formule générale ABX_3 , se cristallise dans la structure $R3c$ et a été synthétisé par Alexei A. Belik *et al* [8].

Dans ce travail nous avons étudié la phase cubique du composé pérovskite BiAlO_3 de groupe spatial $Pm3m$ (#221). Dans la cellule unitaire, l'atome Bi occupe la position (0, 0, 0), l'atome Al occupe la position (0.5, 0.5, 0.5) et l'atome O occupe la position (0, 0.5, 0.5). La structure cristalline du composé BiAlO_3 est illustrée dans la figure III.1(a).

Dans un but de déterminer les propriétés de l'équilibre tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 ainsi que sa dérivée par rapport à la pression B_0' , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ajustée à l'équation de Birch-Murnaghan [9, 10] :

$$E = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad \text{III.1}$$

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre, B est le module de compressibilité et B' sa dérivée par rapport à la pression à température constante :

$$B' = \left(\frac{\delta B}{\delta P} \right)_T \quad \text{III.2}$$

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par la courbure à V_0 (équation III.3)

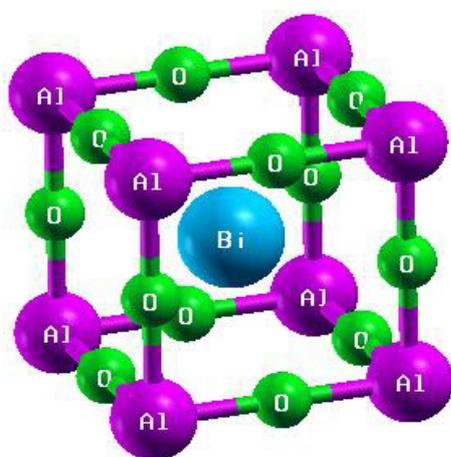
$$B_0 = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad \text{III.3}$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BiAlO_3 est représentée par la figure III.1(b). Le tableau III.1 donne les valeurs calculées du paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 ainsi que sa dérivée par rapport à la pression B_0' pour le composé BiAlO_3 ainsi que d'autres résultats théoriques.

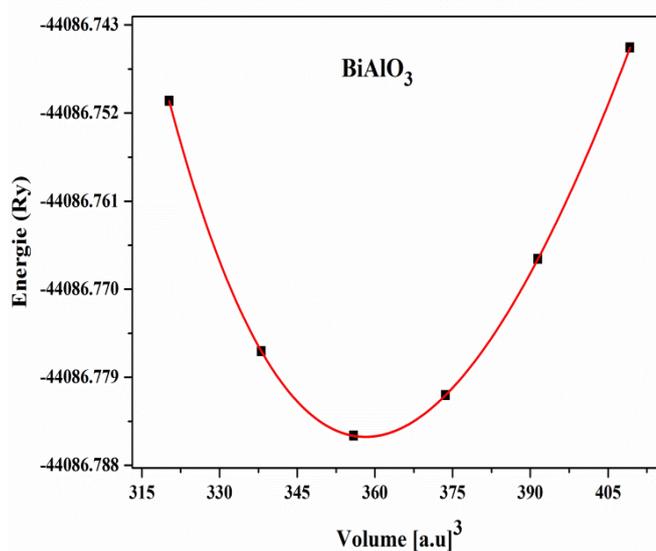
Tableau III.1 : Le paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B_0 (en GPa) et sa dérivée B' pour le composé BiAlO_3 comparé avec autres résultats théoriques.

BiAlO_3	a (Å)	B_0 (GPa)	B'	V (a.u) ³
Nos calculs	3.798	188.0408	4.3627	369.6802
Autre calculs	3.723 (LAPW-LDA) [11]	218.5 [11]	5.15 [11]	
	3.802 (LAPW-GGA) [11]	188.5 [11]	4.27 [11]	
	3.750 (NCPP-LDA) [12]			

Aucun résultat expérimental n'est disponible dans la littérature pour la phase cubique du composé BiAlO_3 . Il faut noter aussi que nos résultats trouvés en utilisant GGA-PBEsol s'accordent bien avec d'autres résultats théoriques trouvés, en utilisant les approximations LAPW-LDA [11], LAPW-GGA [11] et NCPP-LDA [12]. Nous affirmons que les résultats trouvés pour le composé étudié sont en parfait accord avec ceux disponibles dans la littérature.



(a)



(b)

Figure III.1: (a) Structure cristalline et (b) la variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé BiAlO_3 .

III.3.2. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques, comme on le sait bien, renseignent sur l'énergie d'un corps solide subissant de légères déformations quand il est soumis à des contraintes mécaniques extérieures. Les informations sur le caractère contraignant entre les plans atomiques, le caractère anisotrope et le type de liaisons dans la cellule cristalline, sont fournies par ces propriétés qui sont d'une importance capitale. Ce sont les tenseurs, déterminant la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent, qui décrivent les contraintes. Le régime dans lequel la loi de Hooke s'applique, constitue le cas où le tenseur des contraintes est relié linéairement avec les déformations par les modules d'élasticité.

Il n'existe que trois constantes élastiques indépendantes nommées C_{11} , C_{12} et C_{44} dans le cas du système cubique (due à leur grande symétrie). Le calcul de l'énergie totale, pour un système perturbé avec un volume conservé, permet d'évaluer ces modules. La méthode de Mehl [13, 14] consolide cette technique de calcul. Afin que le volume reste constant et l'énergie soit donnée en fonction de deux déformations, il est convenable de trouver le choix approprié de la déformation. L'une des déformations est orthorhombique pour déterminer C_{11} et C_{12} et l'autre monoclinique pour déterminer C_{44} .

On applique, pour cette méthode, un tenseur de déformation orthorhombique [14] à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{pmatrix} \quad \text{III.5}$$

Où δ est la contrainte appliquée.

La valeur de l'énergie totale est modifiée par la déformation appliquée. Elle passe de sa valeur sans contrainte à une autre valeur sous contrainte qui est donnée par l'équation :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0\delta^2 \quad \text{III.6}$$

$E(0)$ désigne l'énergie du cristal sans contraintes et V le volume de la maille élémentaire non déformée.

D'autre part, le module de compression, pour un cristal cubique isotrope, s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} [15] comme suit :

$$B_0 = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{III.7}$$

Le module d'élasticité C_{44} est calculé en utilisant un tenseur de déformation monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{pmatrix} \quad \text{III.8}$$

L'énergie totale peut être alors exprimée en fonction de la déformation comme suit :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + 0 \delta^4 \quad \text{III.9}$$

Les deux tenseurs (III.5) et (III.8) peuvent être utilisés pour tout réseau cubique.

Dans cette étude, les constantes élastiques C_{ij} , sont obtenues en utilisant la méthode IR-elastic [16] qu'implémentée dans le code WIEN2k [3] pour le composé BiAlO_3 .

Les critères stabilité mécanique des cristaux a été le sujet des études théoriques extensives. L'étude systématique de la stabilité du réseau a été effectuée par Born et Huang. Cette étude a formulé le critère de la stabilité qui est exprimé en termes de constantes d'élasticité C_{ij} . D'où pour le cristal cubique, il est donnée par [17, 18] :

$$C_{11} - C_{12} > 0; \quad C_{11} > 0; \quad C_{44} > 0; \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad \text{III.10}$$

Il est clair que la condition sur les critères de stabilités mécanique de cette structure cubique est satisfaite pour le composé BiAlO_3 . Par conséquent le composé BiAlO_3 est mécaniquement stable. Ces constantes nous permettent de calculer d'autres grandeurs élastiques telles que le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E , le rapport de Poisson ν et le facteur d'anisotropie A , selon les formules suivantes donnée ci-dessous [17-19] :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad \text{III.11}$$

$$G_v = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{III.12}$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad \text{III.13}$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad \text{III.14}$$

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad \text{III.15}$$

$$\nu = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)} \quad \text{III.16}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad \text{III.17}$$

Les forces de liaison dans les solides sont décrites par le rapport de Poisson ν , si ν est compris entre 0.25 et 0.50 [20], la force interatomique dans un matériau est centrale. La valeur ν obtenue est 0.244 pour le composé BiAlO_3 , ce qui signifie que les forces interatomiques dans le composé sont non-centrales. Selon la formule empirique de Pugh [17], qui stipule que la valeur critique du rapport B/G séparant le comportement ductile et fragile des matériaux est inférieur à 1.75, c'est à dire, si $B/G > 1.75$, le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau à un comportement fragile. Il est clair que la valeur du rapport de Pugh de notre composé est inférieure à 1.75 qui signifie que le composé BiAlO_3 est fragile.

Les matériaux sont assujettis à des microfissures qui sont probablement liées avec l'anisotropie élastique qui est une grandeur importante dans la science des matériaux. Le facteur d'anisotropie est calculé à partir des valeurs de constantes élastiques obtenues en utilisant l'équation (III-17) afin de quantifier l'anisotropie élastique de composé BiAlO_3 . La valeur du facteur d'anisotropie A est 1 pour un matériau complètement isotrope, autrement, le matériau est anisotrope ($A < 1$ ou $A > 1$). Le tableau III.2 donne la valeur obtenue du paramètre d'anisotropie du composé étudié qui est d'ailleurs anisotrope à cause de sa valeur de $A = 1.293$. Nous énumérons dans le tableau III.2 les constantes calculées C_{ij} avec les autres grandeurs élastiques. Il n'existe pas de données théoriques pour les constantes élastiques C_{ij} du composé BiAlO_3 dans la phase cubique ($\text{Pm}3\text{m}$). Ainsi, nous considérons cette étude comme une prédiction théorique.

Tableau III.2 : Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), rapport de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et rapport B/G pour le composé BiAlO_3 .

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	ν	A	B/G
BiAlO_3	350.608	133.178	140.674	205.654	126.881	315.714	0.244	1.293	1.62

Puisque nous avons un degré d'anisotropie élastique non négligeable, la dépendance directionnelle des modules élastiques doit être étudiée. La présentation à 3 dimension de la surface de l'anisotropie élastique peut être utilisée pour visualiser la variation des modules élastiques avec la direction cristallographique. La dépendance directionnelle de de Young (E) des matériaux cubique est donnée par l'équation suivante [21, 22].

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) \times (\sin^4 \theta \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi + \cos^2 \theta \sin^2 \varphi) \quad \text{III.18}$$

Où S_{ij} sont les constantes de compliance élastique.

La dépendance tridimensionnelle de module de Young (figure. III.2) montre une déviation de la forme par rapport à la sphère. Cela indique que le module de Young possède un degré d'anisotropie évident qui est en accord avec le résultat du facteur d'anisotropie A.

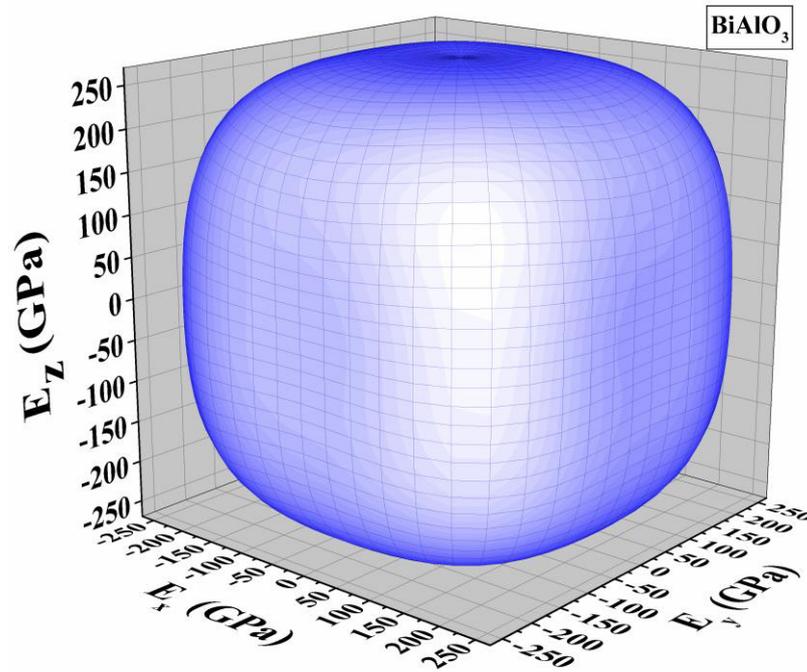


Figure. III.2 : Visualisation en 3D de la dépendance directionnelle du module de Young E du composé BiAlO_3 .

III.3.3. 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.3.3.1. Structure de bande :

Les électrons à l'intérieur d'un solide se distinguent par le nombre varié des valeurs d'énergie que peuvent prendre ces électrons. La modélisation de ces valeurs est connue sous le nom de la théorie des bandes en physique du solide. Les valeurs d'énergie des électrons sont généralement limitées dans des intervalles qui sont séparés par ce qu'on appelle des d'énergie interdites.

La structure de bande du composé BiAlO_3 est illustrée dans la figure III.3. Les résultats montrent que le minimum de la bande de conduction (CB) situé au point de symétrie X et le maximum de la bande de valence (VB) est au point de symétrie M, séparés par une bande interdite. Par conséquent, cette pérovskite est un semi-conducteur à gap indirect M-X, la valeur de gap est de 1.55 eV.

Nous avons reporté dans le tableau III.3 la valeur de la largeur de la bande interdite du semi-conducteur BiAlO_3 et nous la comparons aux résultats théoriques. Nous remarquons que nos calculs de la valeur du gap énergétique s'accordent bien que ceux de référence [11].

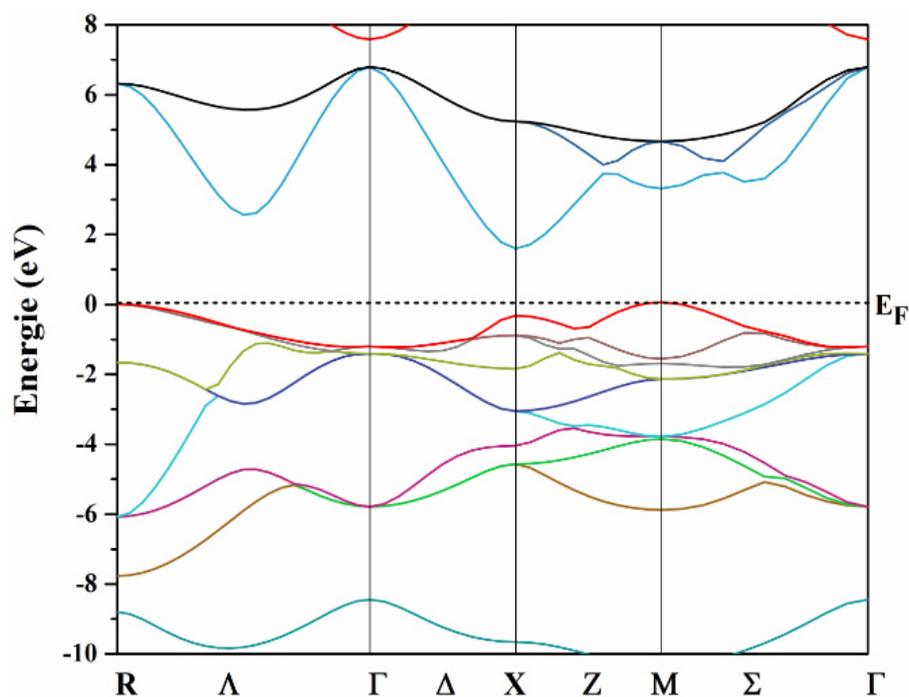


Figure. III.3 : Structure de bande électronique du composé BiAlO_3 .

Tableau III.3 : Gap énergétique du perovskite BiAlO_3 comparés à d'autres valeurs théoriques.

BiAlO_3	Nos calculs	Autre calculs
E_g^{M-X} (eV)	1.55	1.57 [12]

III.3.3.2. Densités d'états :

Les propriétés physiques sont d'une importance avérée pour l'étude d'un matériau, pour les connaître et les comprendre, on utilise une grandeur physique qui est la densité d'état (DOS). La majeure partie, des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

La figure III.4 montrent, par le calcul des densités d'états totales et partielles, la formation de structures de bandes électronique de matériau étudié. Cette figure montre clairement l'existence de trois régions distinctes séparées par des gaps énergétiques.

- La première région est localisée à environ (-11eV à -9eV), elle est composée principalement des états Bi-S avec une très faible contribution des états O-P.
- La seconde région comprise entre (-8eV à 0eV), est dominée par les états O-P et faible contribution des états Al-P.
- La dernière région est localisée à environ (3eV à 7 eV), elle est composée principalement des états Bi-P et par les états O-P.

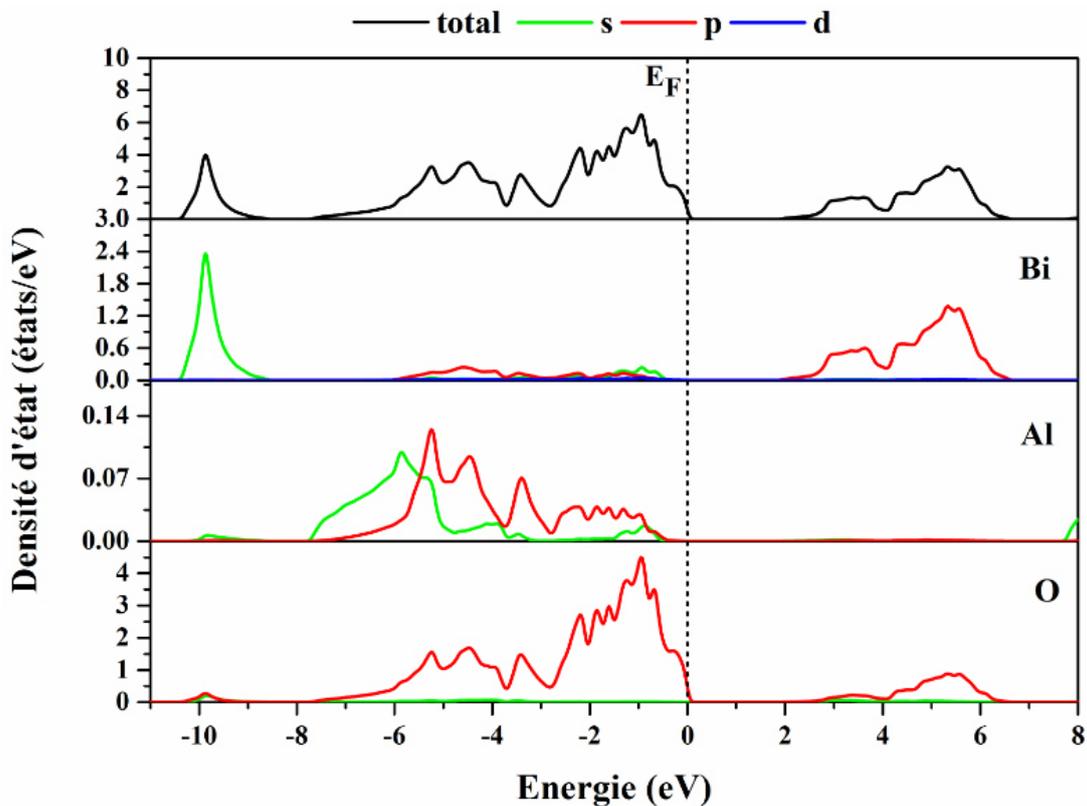


Figure III.4 : Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du pérovskite BiAlO₃.

III.3.4. Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques, est l'étude de l'interaction de la lumière avec le matériau à l'état solide. Dans cette partie, nous avons étudié la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, ainsi que la réflectivité du composé BiAlO₃. Il est à noter, que pour pouvoir connaître n'importe quelle propriété optique, il s'est avéré nécessaire de calculer tous d'abord la partie imaginaire ϵ_2 de la fonction

diélectrique. Par la suite la partie réelle ε_1 est calculé en utilisant la partie imaginaire ε_2 . La connaissance des deux parties (la partie imaginaire et la partie réelle) de la fonction diélectrique, nous permettra de calculé les propriétés optiques voulus.

III.3.4.1. la fonction diélectrique :

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ [23] qui décrit les propriétés optiques d'un matériau est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{III.19}$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante [24]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{K,V,C} |\varphi_K^C| |\text{uxr}| |\varphi_K^V|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - \hbar\omega) \quad \text{III.20}$$

Où ω est la fréquence de la lumière, e est la charge électrique, V est le vecteur définissant la polarisation du champ électrique incident, Ω est le volume de la cellule unitaire, φ_K^C et φ_K^V sont les fonctions d'onde des bandes de conduction et de valence, respectivement.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [25, 26] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{III.21}$$

Le calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique est indispensable dans le calcul des propriétés optiques. Sa variation en fonction de l'énergie pour le composé BiAlO_3 est représentée dans la figure III.5 (b) dans la gamme d'énergie [0 – 40] eV.

A partir de cette courbe qui reflète l'absorption du matériau, nous observons quatre structures principales (quatre pics) qui représentent une forte absorption, situés dans l'intervalle d'énergie [4.01 – 5.15 – 13.37 – 27.68 eV], pour le composé BiAlO_3 . Ces différents pics caractéristiques au-delà des points critiques pourraient être identifiés par la densité des états. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ a une relation directe avec l'énergie de bande interdite du matériau et décrit son comportement d'absorption. Le point critique (apparition) dans le spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ se situe à 1.56 eV. Ce point est étroitement lié à l'écart de bande interdite (gap). Ces résultats montrent que le composé BiAlO_3 signifiés des différentes plages

d'absorption optique. Par conséquent le composé BiAlO_3 peut être utilisé comme filtre pour différentes énergies.

La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie est illustrée sur la figure III.5 (a). La valeur statique (à fréquence nulle) de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$ est 7.73. On constate qu'un faible gap énergétique donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$, ce constat peut être expliqué par le modèle de Penn [27] donné par l'expression :

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right) \quad \text{III.22}$$

La partie réelle de la fonction diélectrique du composé BiAlO_3 atteint sa valeur maximale de 14.34 à 3.55 eV. Après ce pic, $\varepsilon_1(\omega)$ diminue brusquement avec l'augmentation de l'énergie des photons. La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule au énergie 5.94 eV.

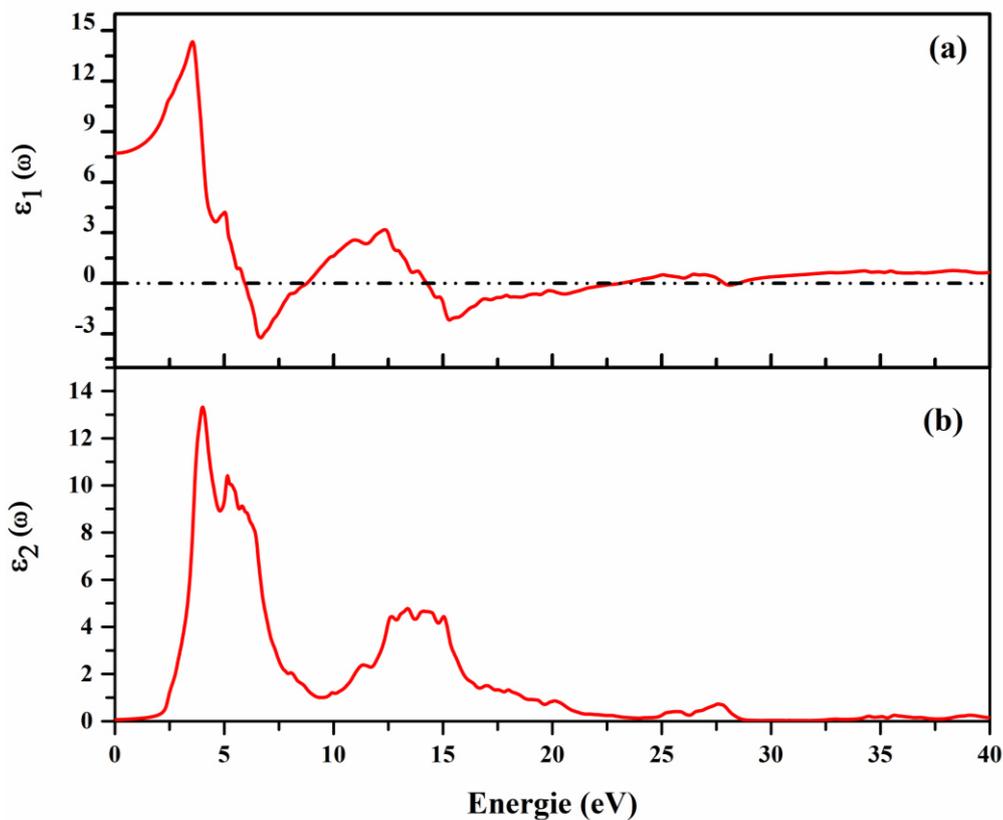


Figure III.5 : (a) Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et (b) partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique de la pérovskite BiAlO_3 .

III.3.4.2. Indice de réfraction :

Indice de réfraction est parfois appelé « constante optique » d'un matériau. Pour les matériaux optiques, la connaissance de l'indice de réfraction $n(\omega)$ est essentielle pour son utilisation comme dispositifs photoniques et optiques, guides d'ondes, cellules solaires et détecteurs. Elle est définie par la relation suivante :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad \text{III.23}$$

La figure III.6 montre la variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ du composé BiAlO_3 en fonction de l'énergie incidente des photons. La valeur statique de l'indice de réfraction $n(0)$ est 2.78. à partir de cette valeur, l'indice de réfraction de ce matériau et atteint la valeur maximale de 3.93 située à 3.63 eV.

L'indice de réfraction inférieur à l'unité ($v_g = c/n$) montre que la vitesse de groupe du rayonnement incident est supérieure à la vitesse de la lumière (c) [28, 29]. En d'autres termes, le caractère du composé change de linéaire à non linéaire au-dessus de la haute énergie, et le matériau devient super-lumineux pour les photons à haute énergie [28]. Nous avons énuméré dans le tableau III.4 l'indice de réfraction à fréquence nulle $n(0)$, selon la relation suivante :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad \text{III.24}$$

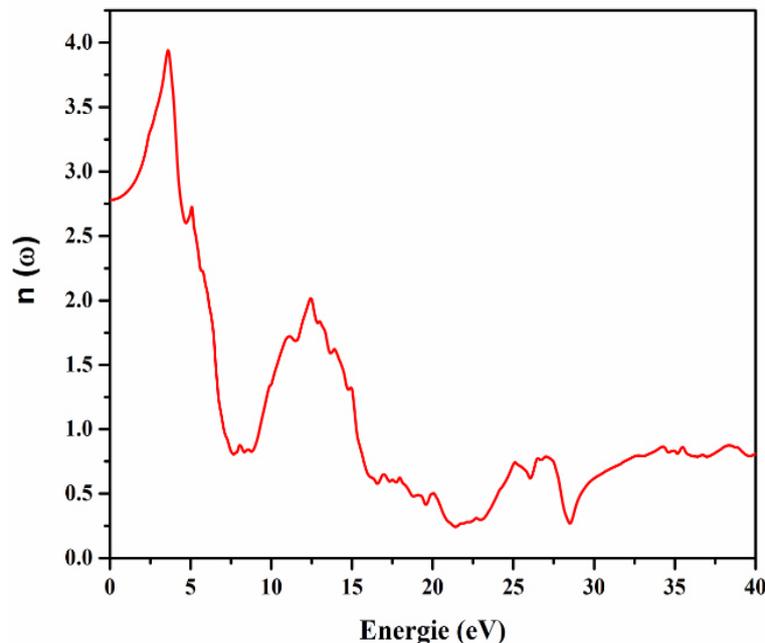


Figure III.6 : La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie incidente des photons de la pérovskite BiAlO_3 .

III.3.4.3. Réflectivité :

La relation entre la réflectivité et la fonction diélectrique est définie par la relation suivante :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad \text{III.25}$$

Le spectre de réflectivité pour le composé est représenté sur la figure III.7. Ce matériau est réfléchissant dans la gamme d'énergie [2 - 32 eV]. A partir de cette énergie, on remarque que la réflectivité devient presque nulle. La valeur maximale de la réflectivité obtenue pour le composé BiAlO₃ est approximative égale à 0.51 (51%) autour de 21.34 eV, donc ce composé peut servir dans la conception des gaines protectrices contre les radiations des hautes fréquences dans le domaine de l'ultra-violet en raison de leurs hautes réflectivités dans ce domaine. Le spectre de réflectivité lui-même a aussi une valeur statique R(0) (à fréquence nulle) de 22.17%

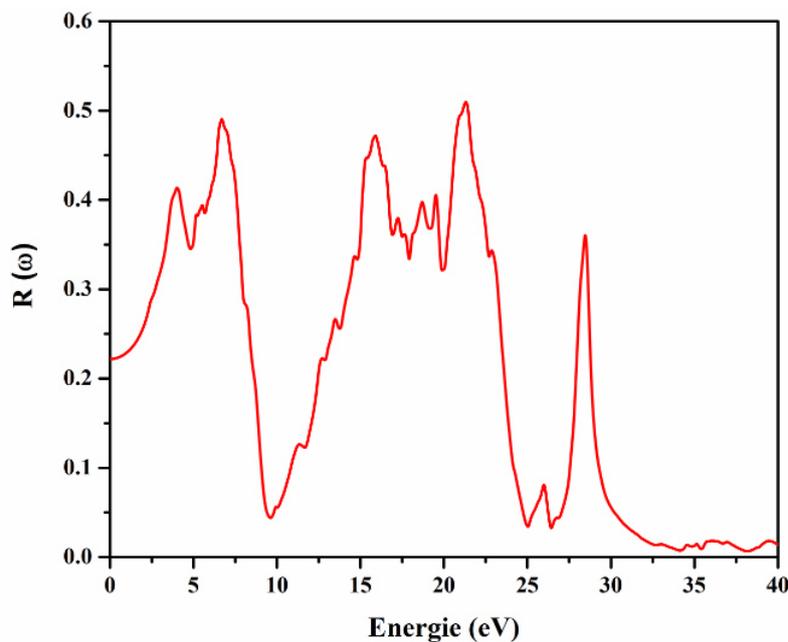


Figure III.7: Spectre de la réflectivité du composé BiAlO₃.

III.3.4.4. Coefficient d'absorption optique

Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ est l'un des critères d'évaluation les plus importants pour les propriétés optiques. Le coefficient d'absorption est calculé par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda} \quad \text{III.26}$$

Où $k(\omega)$ est le coefficient d'extinction et λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide. L'absorption des photons est à l'origine de la transition optique inter-bande. L'évolution du coefficient d'absorption est représentée sur la figure III.8. D'après cette figure, on remarque que l'absorption commence à partir de l'énergie 2.13 eV. L'absorption commence à augmenter jusqu'à arriver au maximum de 277.89 pour énergie de 15.22 eV.

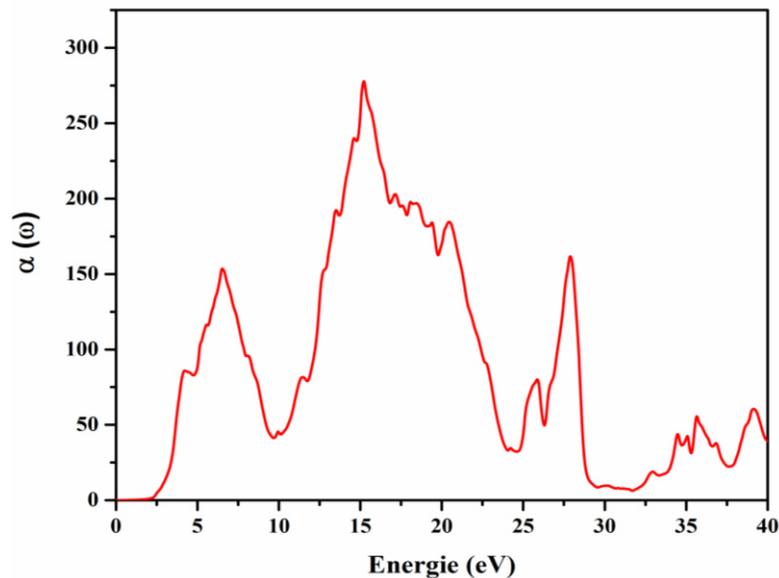


Figure III.8: Le coefficient d'absorption du composé BiAlO_3 .

Tableau III.4 : Limites de fréquence nulle de la partie réelle $\epsilon_1(0)$, l'indice de réfraction $n(0)$ et la réflectivité $R(0)$ du composé BiAlO_3 .

paramètres	Notre calcul
$\epsilon_1(0)$	7.73
$n(0)$	2.78
$R(0)$	0.22

Références:

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical review* **140**, A1133 (1965).
- [2] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, *Solid state communications* **114**, 15 (2000).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* (2001).
- [4] John C Slater. *Wave functions in a periodic potential*. *Physical Review*, 51(10) :846, 1937.
- [5] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Physical Review Letters* **100**, 136406 (2008).
- [6] D. Jana, C.-L. Sun, L.-C. Chen, and K.-H. Chen, *Progress in Materials Science* **58**, 565 (2013).
- [7] M. Yang, B. Chang, G. Hao, J. Guo, H. Wang, and M. Wang, *Optik* **125**, 424 (2014).
- [8] A. A. Belik, T. Wuernisha, T. Kamiyama, K. Mori, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, and E. Takayama-Muromachi, *Chemistry of materials* **18**, 133 (2006).
- [9] F. Birch, *Physical review* **71**, 809 (1947).
- [10] F. Murnaghan, *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America* **30**, 244 (1944).
- [11] H. Wang, B. Wang, Q. Li, Z. Zhu, R. Wang, and C. Woo, *Physical Review B* **75**, 245209 (2007).
- [12] P. Baettig, C. F. Schelle, R. LeSar, U. V. Waghmare, and N. A. Spaldin, *Chemistry of materials* **17**, 1376 (2005).
- [13] M. Mehl, J. Osburn, D. Papaconstantopoulos, and B. Klein, *Physical Review B* **41**, 10311 (1990).
- [14] MJ Mehl, BM Klein, and DA Papaconstantopoulos. *intermetallic compounds. Principles and Practice, Principles*, John Wiley and Sons, London, **1** :195–210, (1995).
- [15] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics* (Wiley New York, 1996).
- [16] M. Jamal, *Comput. Mater. Sci* **95**, 592 (2014).
- [17] S. Pugh, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **45**, 823 (1954).
- [18] F. Vahldiek and S. Mersol, *Anisotropy in Single Crystal Refractory Compounds: Vols. 1 & 2* (Plenum Press, 1968).

- [19] R. Hill, Proceedings of the Physical Society. Section A **65**, 349 (1952).
- [29] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, and O. Eriksson, Journal of applied physics **84**, 4891 (1998).
- [21] B. Huang, Y.-H. Duan, W.-C. Hu, Y. Sun, and S. Chen, Ceramics International **41**, 6831 (2015).
- [22] Q. Wu and S. Li, Computational materials science **53**, 436 (2012).
- [23] H. Ehrenreich and M. H. Cohen, Physical review **115**, 786 (1959).
- [24] A. Delin, P. Ravindran, O. Eriksson, and J. Wills, International Journal of Quantum Chemistry **69**, 349 (1998).
- [25] K. Bougherara, et al., Science of Advanced Materials **5**, 97 (2013).
- [26] S. Saha, T. Sinha, and A. Mookerjee, Physical Review B **62**, 8828 (2000).
- [27] D. R. Penn, Physical review **128**, 2093 (1962).
- [28] G. Murtaza, G. Sadique, H. R. Aliabad, M. Khalid, S. Naeem, A. Afaq, B. Amin, and I. Ahmad, Physica B: Condensed Matter **406**, 4584 (2011).
- [29] B. Mohamed, M. Allel, D. Bendouma, B. Miloud, and M. Baghdad, Materials Research **21** (2018).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons effectué une étude ab-initio sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de la pérovskite cubique BiAlO_3 par la méthode (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le paramètre du réseau et le module de compressibilité du composé BiAlO_3 concorde bien avec les données théoriques disponibles dans la littérature. Les constantes élastiques et les propriétés mécaniques ont été calculées. Sur la base de ces résultats, il apparaît que le composé BiAlO_3 est mécaniquement stable et se comporte comme un matériau fragile. Notre calcul de la structure électronique du composé BiAlO_3 révèle la présence d'un gap indirect M-X de valeur 1.55 eV très comparable à celui calculer par H. Wang et *al.* Les états constituant la bande de valence et de conduction ont été étudiés et analysés en calculant les densités d'états totale et partielles. Nous avons identifié, à partir de la structure de bande, les transitions optiques responsables de l'apparition de structures sur la courbe de la partie imaginaire de la constante diélectrique. Nous avons également déterminé d'autres grandeurs optiques telles que l'indice de réfraction, la réflectivité et le coefficient d'absorption pour le composé BiAlO_3 . La largeur de la bande interdite, (1.55 eV), indique que le composé BiAlO_3 peut être utilisé dans les applications de la région ultraviolette (UV) du spectre.