

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Physique.

Filière : Physique.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique.

Option : **Physique des matériaux.**

Présenté par :

BELARBI SARRA

THEME :

**Etude *ab-initio* des propriétés Structurales, Magnétiques
et Electroniques des Doubles Pérovskites à base
d'Halogènes Cs_2GeVX_6 ($X=Cl, Br, I$)**

Soutenu le : /06 / 2021

Devant le jury composé de :

ABBASSA Hamza	M.C. A	Université de Mostaganem	Président
BENCHEHIDA Belkacem	M.A. A	Université de Mostaganem	Examineur
LABDELLI Abbas	M.C. B	Ecole Supérieure d'Agronomie	Encadrant

Année Universitaire 2020-2021

RÉSUMÉ:

L'instabilité à long terme et l'existence de plomb toxique ont entravé la commercialisation des dispositifs photovoltaïques. Les pérovskites offrent une multitude de configurations cristallographiques et de substituants qui laissent présager des performances améliorées du dispositif, tout en résolvant les problèmes de stabilité et de toxicité. Au cours des dernières années, les pérovskites sans plomb sont devenues les matériaux photovoltaïques les plus prometteurs. Ici, nous avons étudié de nouvelles pérovskites organiques sans plomb par calcul *ab-initio* avec une possible application dans les dispositifs optoélectroniques et spintroniques. Les nouvelles pérovskites doubles aux halogénures Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ont un gap allant de 2 à 3 eV adaptée à une application optoélectronique dans le visible ainsi que dans l'UV. La structure de bande révèle la nature semiconductrice de ces matériaux avec des valeurs élevées de moment magnétique. Ces matériaux doivent des propriétés intrinsèques brillantes en raison du grand nombre d'ions magnétiques voisins les plus proches et du fort couplage entre les différentes orbitales d, s, p. Notre étude ouvrira la voie aux futurs expérimentateurs pour la conception et le réglage d'un nouveau type de pérovskite aux halogénures sans plomb pour une application optoélectronique.

MOTS-CLÉS : semiconducteurs à gap directe, pérovskites sans plomb, propriétés électroniques, spintronique.

ABSTRACT:

The long-term instability and the existence of toxic lead have hindered the commercialization of photovoltaic devices. Perovskites offer a multitude of crystallographic configurations and substituents that portend the promise of enhanced device performance, while resolving concerns of stability and toxicity. During past few years, lead free perovskites have emerged the most promising photovoltaic materials. Herein, we reported new lead-free organic perovskites by first *ab-initio* calculation with possible application in optoelectronic and spintronic devices. The new halide double perovskites Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl, Br, I}$) has a smallest band gap ranging from 2 to 3 eV suitable for optoelectronic application in visible as well as UV region. Band profile reveals semiconducting nature of these materials with high values of magnetic moment. These materials owe brilliant intrinsic properties because of large number of nearest neighboring magnetic ions and strong coupling between various d, s, p orbitals. Our finding will pave a way for future experimentalists for designing and tuning of new-type Pb-free halide perovskite for optoelectronic application.

KEYWORDS: direct band semi-conductors, lead free perovskites, optoelectronic properties, spintronics.

المخلص:

أدى عدم الاستقرار طويل الأمد ووجود الرصاص السام إلى إعاقة تسويق الأجهزة الكهروضوئية. تقدم البيروفسكايت العديد من التكوينات والبدائل البلورية التي تنذر بوعدها محسن للجهاز ، مع حل مشكلات الاستقرار والسمية. خلال السنوات القليلة الماضية ، ظهرت مادة البيروفسكايت الخالية من الرصاص أكثر المواد الكهروضوئية الواعدة. هنا ، أبلغنا عن بيروفسكايت عضوي جديد خالٍ من الرصاص من خلال الأول مع إمكانية التطبيق في الأجهزة الإلكترونية الضوئية والسبنترونك. يحتوي البيروفسكايت المزدوج الهاليد الجديد ab-initio حساب على أصغر فجوة نطاق تتراوح من 2 إلى 3 فولت مناسب للتطبيق الإلكتروني البصري في المنطقة Cs_2GeVX_6 ($X = Cl, Br, I$) المرئية وكذلك منطقة الأشعة فوق البنفسجية. يكشف ملف تعريف النطاق عن طبيعة أشباه الموصلات لهذه المواد ذات القيم العالية للعزم المغناطيسي. يتم تحديد استقرار هذه السبائك عن طريق حساب الثوابت المرنة. تدين هذه المواد بخصائص جوهريّة رائعة بسبب وجود عدد سوف يمهد اكتشافنا الطريق أمام التجريبيين. p و s و d كبير من أقرب الأيونات المغناطيسية المجاورة والاقتران القوي بين مختلف المدارات المستقبلين لتصميم وضبط نوع جديد من الهاليد بيروفسكايت الخالي من الرصاص للتطبيقات الإلكترونية الضوئية.

الكلمات الرئيسية: أشباه الموصلات ذات النطاق المباشر ، البيروفسكايت الخالي من الرصاص ، الخصائص الإلكترونية الضوئية ، الإلكترونيات السينية

Remerciements

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné patience et force durant toutes ces années d'étude.

Je remercie très heureuse de témoigner de ma profonde estime à mon encadreur monsieur le professeur Dr Abbes LABDELLI, je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait bénéficier des ses compétences scientifiques et d'avoir proposé et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer mon grand respect et mon admiration pour sa générosité et je le remercie de m'avoir orienté pour la réalisation de ce travail.

J'exprime bien évidemment toute la gratitude à tous mes enseignants de la faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique « INES » et surtout ceux du « département de physique » pour le savoir qu'ils m'ont transmis durant mes cinq années d'études.

Je voudrais également remercier les membres du jury qui me font l'honneur d'évaluer mon travail : Messieurs ABBASSA Hamza et BENCHEHIDA Belkacem.

Je n'oublie pas de remercier la lumière de ma vie, mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience, et toute ma famille du grand au petit.

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

Enfin, merci à tous ceux qui m'a aidé et encouragé de près ou de loin.



Liste des figures

Liste N°	Titre du figure	Page
Figure. I.1 :	Pérovskites à l'état naturel : (a) sodalite ; (b) clinochlore ; (c) Dysanalyte et (d) Knopite. (Source: https://fr.wikipedia.org/wiki/Sodalite,clinochlore, Dysanalyte, Knopite)	6
Figure.I.2 :	Description schématique de la structure cristalline ABX_3	7
Figure. I.3 :	Cristallochimie de substitution multiple des ions dans la pérovskite	8
Figure. I.4 :	Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B	9
Figure. I.5 :	Les deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABO_3 cubique : (a) Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes. (b) Octaèdres d'oxygènes BO_6 dans la maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .	11
Figure. I.6 :	Maille de la Pérovskite simple ABO_3 .	12
Figure. I.7 :	Classes cristallines et propriétés électriques.	17
Figure. I.8 :	Ordre magnétique : a) ferromagnétique, b) antiferromagnétique, c) ferrimagnétique.	18
Figure. I.9 :	Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ($A_2BB'O_6$) Les cations sont situés au centre de chaque cellule	21
Figure.I.10 :	Représentation structurale d'une pérovskite double $A_2BB'X_6$: 25 a) Vue sous forme d'un réseau d'octaèdres BX_6 et $B'X_6$ alternés dont les cavités cuboctaédrique sont occupées par des cations A. b) Vue sous forme d'un réseau cubique de A, dont les faces sont occupées par l'oxygène et les centres (sites octaédriques) par B et B' en alternance.	23
Figure.II.1.1 :	Représentation schématique des différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.	35
Figure.II.1.2 :	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	36
Figure.II.1.3 :	Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle.	43
Figure.II.2.1 :	Répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	45

Figure.II.2.2 :	Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.	49
Figure. II.2.3 :	L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).	53
Figure.III.1 :	La structure cristalline des composés $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$, Cs_2GeVI_6 .	56
Figure.III.2 :	La structure cubique (Fm-3m) des composés $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$, Cs_2GeVI_6 .	59
Figure.III.3 :	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la double pérovskite $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$.	61
Figure.III.4 :	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la double pérovskite $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$.	62
Figure.III.5 :	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la double pérovskite Cs_2GeVI_6 .	62
Figure.III.6 :	Structure de bande d'énergie de la double pérovskite $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$ calculées avec GGA (a) Spin-up et (b) Spin-dn.	65
Figure.III.7 :	Structure de bande d'énergie de la double pérovskite $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$ calculées avec GGA (c) Spin-up et (d) Spin-dn.	65
Figure.III.8 :	Structure de bande d'énergie de la double pérovskite Cs_2GeVI_6 calculées avec GGA (e) Spin-up et (f) Spin-dn.	66
Figure.III.9 :	La densité d'états électroniques de la double pérovskite $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$ calculées avec GGA (a) totale, (b) partielle, (c) état : Cs-s, Ge-p, V-d et Cl-p.	68
Figure.III.10 :	La densité d'états électroniques de la double pérovskite $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$ calculées avec GGA (d) totale, (e) partielle, (f) état : Cs-s, Ge-p, V-d et Br-p.	69
Figure.III.11 :	La densité d'états électroniques de la double pérovskite Cs_2GeVI_6 calculées avec GGA (g) totale, (h) partielle, (i) état : Cs-s, Ge-p, V-d et I-p.	71

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre de tableau	Page
Tableau I.1:	Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.	13
Tableau III.1:	Les différents paramètres d'entrée inclus dans le calcul des propriétés structurales pour les composés Cs_2GeVX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).	58
Tableau III.2:	Paramètres de réseau optimisés à l'aide de l'approche GGA pour les 3 composés Cs_2GeVX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) en comparaison avec d'autre travaux.	61
Tableau III.3:	Résultats des moments magnétiques (en magnéton de Bohr, μ_{B}) des composés $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$, Cs_2GeVI_6 , en utilisant l'approximation GGA.	63
Tableau III.4:	Valeurs des gaps (eV) des composés Cs_2GeVX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) obtenus en utilisant la GGA.	64

Liste des abréviations

Les abréviations les plus couramment utilisées :

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « *En anglais : Density Functional Theory* ».

LDA: Approximation de la Densité Locale « *En Anglais : Local Density Approximation* ».

GGA: Approximation du Gradient Généralisé « *En anglais : Generalized Gradient Approximation* »).

GGA-PBE : Approximation du Gradient Généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof.

mBJ : Potentiel de Becke et Johnson modifié « *En anglais : modified Becke Johnson Potentiel* »).

APW : Ondes Planes Augmentées « *En anglais : Augmented Plane Wave* ».

LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées « *En anglais : Linearized Augmented Plane Wave* ».

FP-LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel complet « *En anglais: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* ».

SCF : Champ Auto-Cohérente « *En Anglais : Self-Consistent Field* ».

IBZ : Zone de Brillouin Irréductible « *En anglais : Irreducible Brillouin Zone* ».

EXC : Energie d'échange-corrélation « *En anglais : Exchange-Correlation energy* ».

EOS: Equation d'état « *En anglais: Equation Of State* ».

BS : Structures des Bandes. « *En anglais: Band Structure* ».

VB : bande de valence « *En anglais: Valence Band* ».

CB : bande de conduction « *En anglais: Conduction Band* ».

DOS : Densités des Etats «*En anglais : Density Of States* ».

TDOS : Densité d'états totale « *En anglais: Total Density Of State* ».

PDOS : Densité d'états partielle « *En anglais: Partial Density Of State* »

Table de matières

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
I. Les matériaux pérovskites	5
I.1. Introduction	5
I.2. Les matériaux pérovskites.....	6
I.2.1. La structure pérovskite ABX_3	6
I.2.2. La structure pérovskite ABO_3	7
I.2.2.1. La structure pérovskite idéale.....	9
I.2.2.2. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....	12
I.2.2.2.a. Facteur de tolérance t.....	12
I.2.2.2.b. L'ionicité des liaisons anions-cations.....	13
I.2.3. Pérovskite tétragonale	13
I.2.4. Pérovskite rhomboédrique.....	14
I.2.5. Pérovskite orthorhombique.....	14
I.2.6. Pérovskite monoclinique et triclinique.....	14
I.2.7. Polymorphisme.....	15
I.2.8. Les propriétés physiques des pérovskites.....	15
I.2.8.1. Les propriétés diélectriques.....	15
I.2.8.2. Les propriétés piézoélectriques.....	16
I.2.8.3. Les propriétés pyroélectriques.....	16
I.2.8.4. Les propriétés ferroélectriques.....	16
I.2.8.5. Les propriétés magnétiques.....	17
I.2.8.5.a. Découverte du phénomène magnétique.....	17
I.2.8.5.b. Classes des matériaux magnétiques.....	18
I.2.8.5.c. Le phénomène « ferromagnétisme ».....	19
I.2.8.6. L'antiferromagnétisme.....	19
I.2.8.7. Les propriétés multiferroïques.....	19
I.2.8.8. Les propriétés isolantes, semi-conductrices, conductrices et supraconductrices.....	20
I.3. Les doubles pérovskites	21
I.3.1. Introduction.....	21
I.3.2. Les halogènes	22
I.3.3. Halides pérovskites	22
I.3.4. Stabilité de la pérovskite double	23
I.3.4.1. Facteur de tolérance	23
I.4. Applications technologiques des matériaux pérovskites	24
Références bibliographiques	25
II. Méthodes et concepts	28
II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (D.F.T)	28

II.1.1. Introduction	28
II.1.2. Description des états électroniques.....	29
II.1.2.1. Résolution de l'équation de Schrödinger et la fonction d'onde.....	29
II.1.2.2. Construction de l'opérateur Hamiltonien	29
II.1.3. Les différentes approximations proposées pour la résolution de l'équation de Schrödinger	30
II.1.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	30
II.1.3.2. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	31
II.1.3.3. Premier théorème de Hohenberg-Kohn	31
II.1.3.4. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn	32
II.1.3.5. Equations de Kohn-Sham pour une particule.....	33
II.1.3.6.a. L'Approximation de la Densité Locale (LDA).....	37
II.1.3.6.b. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	38
II.1.3.6.c. L'approximation DFT+U.....	39
II.1.3.6.d. Approximation mBJ (modified Beck-Johnson)	41
II.1.3.7. La self-Consistance dans les calculs de la DFT.....	42
II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	44
II.2.1. Introduction	44
II.2.2. La méthode APW.....	44
II.2.3. La méthode LAPW	47
II.2.4. Principe de la méthode FP-LAPW	47
II.2.5. Potentiel d'échange et de corrélation	49
II.2.6. Traitement des effets de spin-orbite	50
II.2.7. Amélioration de la méthode FP-LAPW	50
II.2.8. Le code Wien2k.....	50
II.2.8.1. L'initialisation.....	51
II.2.8.2. Calcul auto-cohérent (self-consistant).....	51
II.2.8.3. Détermination des propriétés de l'état fondamental	52
Références bibliographiques	54
III. Résultats et discussion.....	56
III.I. Etude des composés Cs₂GeVCl₆, Cs₂GeVBr₆ et Cs₂GeVI₆	56
III.1.1. Introduction	56
III.1.2. Détails de calcul.....	56
III.1.3. Les propriétés structurales.....	58
III.1.3.1. Structure cristallographique de Cs ₂ GeVCl ₆ , Cs ₂ GeVBr ₆ et Cs ₂ GeVI ₆	59
III.1.3.2. Propriétés structurales à l'équilibre des composés Cs ₂ GeVX ₆ (X= Cl, Br, I)	59
III.1.3.3. Propriétés structurales à l'équilibre pour les Cs ₂ GeVX ₆ (X=Cl,Br,I).....	60
III.1.4. Les propriétés magnétiques des composés Cs ₂ GeVX ₆ (X=Cl,Br,I)	63
III.1.5. Les propriétés électroniques des composés Cs ₂ GeVX ₆ (X=Cl,Br,I)	63
III.1.5.1. La structure de bande	64
III.1.5.2. La densité des états électroniques.....	66
Références bibliographiques.....	72

Conclusion générale73

Introduction générale

Le mot pérovskite a été utilisé pour la première fois par le minéralogiste allemand Gustav Rose [1] en 1839, pour désigner le titanate de calcium de formule CaTiO_3 . Le choix de ce nom était pour commémorer le nom du minéralogiste russe L. A. Pérovski (1792-1858), puis ce mot a été étendu pour désigner l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 , qui ont la même structure que CaTiO_3 . Les oxydes pérovskites ont été largement étudiés depuis ce temps, en raison de la très grande variété de leurs propriétés telles que la ferroélectricité [2-4], piézoélectricité [5, 6], di-électricité [7, 8] et demi-métallicité [9-11]. Depuis la découverte pour la première fois, en 1993, de la magnétorésistance géante (GMR) dans les applications des couches minces d'oxydes de manganèse, de nombreux chercheurs s'intéressent à ces oxydes afin de les explorer de près. Cependant ces pérovskites-oxydes ne présentent pas de bonnes propriétés semi-conductrices qui les rendent adaptées aux applications photovoltaïques (PV). Pour cela la recherche c'est orienté vers une autre classe de matériaux de type perovskites, les pérovskites halogénures qui diffèrent des pérovskites oxydes par le fait que les anions halogénures remplacent les anions oxydes (ABX_3 ; A = cation, B = cation métallique divalent, X = anion halogène). Ces composés ont montré les propriétés semiconductrices souhaitées pour les applications photovoltaïque (PV). Le domaine de la PV basé sur les pérovskites à base de métal aux halogénures a suscité un vif intérêt au cours des dix dernières années. Cela se voit dans l'augmentation rapide de l'efficacité de la conversion d'énergie, qui dépasse actuellement 23% [12, 13]. Dans ce domaine on cite, les halides pérovskites à base de plomb qui sont devenues d'excellents semiconducteurs pour une large gamme d'applications optoélectroniques, telles que le photovoltaïque dans CsPbBr_3 [14, 15], spectroscopie à photoluminescence dans CsPbI_3 [16], diodes électroluminescentes (LED) [17, 18], le laser dans MAPbX_3 [19] et la détection de photons dans FAPbX_3 [20-22]. Malgré toutes ces caractéristiques fascinantes des halides pérovskites, la présence de plomb (Pb) considéré comme élément toxique dans leur composition chimique a limité leurs développements [23-26]. Cet inconvénient est considéré comme l'un des principaux facteurs limitant leur commercialisation.

Pour résoudre le problème de toxicité de ces composés, l'une des idées prometteuses est le remplacement du Pb^{+2} par d'autres éléments non toxiques, dans le but de trouver les mêmes caractéristiques, pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques sans plomb. De telles tentatives nous conduisent à une structure pérovskite simple ou double, aux halogénures, ce qui permet une certaine flexibilité pour divers ajustements de composition.

Parmi les éléments chimiques susceptibles de remplacer Pb^{+2} , nous trouvons des cations divalents ou les métalloïdes comme Ge^{+2} , Si^{+2} ou Sn^{+2} . Vu que les composés pérovskites basé sur le germanium ont une absorption et conductivité optique élevée [27-29], nous avons vu utile d'étudier des halides pérovskites a base de Ge.

Le but de ce travail est d'étudier des doubles pérovskites qui peuvent potentiellement remplacer les halides pérovskites a base de plomb (Pb), et peuvent avoir les mêmes caractéristiques, pour cela nous avons étudié les propriétés physiques de nouveaux composés, halides pérovskites doubles Cs_2GeVX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Les méthodes de premiers principes dites « **ab-initio** », sont parmi les méthodes de modélisation et simulation les plus accréditées, ce qui permet d'obtenir une large gamme d'informations sur l'origine microscopique des propriétés des matériaux. Notre travail est un calcul de premier-principes, il a été réalisé en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées sous un potentiel complet ((*Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave* « **FP-LAPW** »)), implémentée dans le code de calcul Wien2k.

Notre manuscrit contient trois chapitres essentiels :

- Le premier présente une généralité sur les pérovskites, leurs différentes structures, leurs critères de stabilité et enfin leurs applications.
- Le second chapitre est consacré à la présentation du cadre théorique de notre étude. Il expose les différentes méthodes de calculs utilisées au cours de ce travail. Il détaille les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k qui nous a permis de simuler les différentes propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des pérovskites.
- Le troisième expose les principaux résultats obtenus et leurs interprétations.

Ce travail s'achève par une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus et les perspectives envisagées.

Références bibliographiques

- [1] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," *Materials Research*, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [2] J. Scott and M. Dawber, "Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics," *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 3801-3803, 2000.
- [3] J. J. Urban, W. S. Yun, Q. Gu, and H. Park, "Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 1186-1187, 2002.
- [4] A. Dejneka, "perovskite ferroelectric tuned by thermal strain."
- [5] S. A. Khan, F. Akram, R. A. Malik, J. C. Kim, R. A. Pasha, S. Lee, et al., "Piezoelectric and ferroelectric properties of lead-free Ga-modified 0.65 BiFeO₃-0.35 BaTiO₃ ceramics by water quenching process," *Ferroelectrics*, vol. 541, pp. 54-60, 2019.
- [6] R. Song, Y. Zhao, W. Li, Y. Yu, J. Sheng, Z. Li, et al., "High Temperature Stability and Mechanical Quality Factor of Donor-Acceptor Co-Doped BaTiO₃ Piezoelectrics," Available at SSRN 3406952, 2019.
- [7] B. Garbarz-Glos, W. Bąk, A. Kalvane, M. Antonova, and G. Klimkowski, "Effects of CuO doping on structure, microstructure and dielectric properties of BaTiO₃-PbTiO₃ solid solution," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 196, pp. 70-77, 2019.
- [8] R. Gotardo, E. Silva, R. Alonso, J. Rosso, D. Silva, G. Santos, et al., "Dielectric, magnetic and structural characterizations in Mn doped 0.9 BiFeO₃-0.1 BaTiO₃ compositions," *Ferroelectrics*, vol. 534, pp. 95-102, 2018.
- [9] B. Bouadjemi, S. Bentata, A. Abbad, W. Benstaali, and B. Bouhafs, "Half-metallic ferromagnetism in PrMnO₃ perovskite from first principles calculations," *Solid State Communications*, vol. 168, pp. 6-10, 2013.
- [10] G. Chen, C. Dai, and C. Ma, "A stable half-metallic ferromagnetic material SrNiO₃: a prediction from first principles," in 2014 International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering (MEIC-14), 2014.
- [11] A. Sajawal, M. Ishfaq, G. Murtaza, I. Habib, N. Muhammad, and S. Sharif, "Half metallic ferromagnetism in PrMnO₃ orthorhombic stable phase: an experimental and theoretical investigation," *Materials Research Express*, vol. 5, p. 116103, 2018.
- [12] F. Igbari, Z. K. Wang, and L. S. Liao, "Progress of Lead-Free Halide Double Perovskites," *Advanced Energy Materials*, vol. 9, p. 1803150, 2019.
- [13] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 52)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 26, pp. 427-436, 2018.
- [14] M. Kulbak, D. Cahen, and G. Hodes, "How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? Efficient CsPbBr₃ cells," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 6, pp. 2452-2456, 2015.
- [15] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, J. A. Peters, Z. Liu, M. Sebastian, J. Im, et al., "Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr₃: a new material for high-energy radiation detection," *Crystal growth & design*, vol. 13, pp. 2722-2727, 2013.

- [16] P. Becker, J. A. M|rquez, J. Just, A. Al-Ashouri, C. Hages, H. Hempel, et al., "Low Temperature Synthesis of Stable γ -CsPbI₃ Perovskite Layers for Solar Cells Obtained by High Throughput Experimentation," *Advanced Energy Materials*, vol. 9, p. 1900555, 2019.
- [17] S. D. Stranks and H. J. Snaith, "Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices," *Nature nanotechnology*, vol. 10, p. 391, 2015.
- [18] H. Cho, S.-H. Jeong, M.-H. Park, Y.-H. Kim, C. Wolf, C.-L. Lee, et al., "Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes," *Science*, vol. 350, pp. 1222-1225, 2015.
- [19] H. Zhu, Y. Fu, F. Meng, X. Wu, Z. Gong, Q. Ding, et al., "Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors," *Nature materials*, vol. 14, p. 636, 2015.
- [20] L. Chu, R. Hu, W. Liu, Y. Ma, R. Zhang, and J. Yang, "Screen printing large-area organometal halide perovskite thin films for efficient photodetectors," *Materials Research Bulletin*, vol. 98, pp. 322-327, 2018.
- [21] F. Zhang, B. Yang, K. Zheng, S. Yang, Y. Li, W. Deng, et al., "Formamidinium Lead Bromide Perovskite Microcrystals for Sensitive and Fast Photodetectors."
- [22] Y. Wang, X. Zhang, D. Wang, X. Li, J. Meng, J. You, et al., "Compositional Engineering of Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskites for High-Performance Photodetectors," *ACS applied materials & interfaces*, 2019.
- [23] A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller, and B. Conings, "Toxicity of organometal halide perovskite solar cells," *Nature materials*, vol. 15, p. 247, 2016.
- [24] A. Babayigit, D. D. Thanh, A. Ethirajan, J. Manca, M. Muller, H.-G. Boyen, et al., "Assessing the toxicity of Pb-and Sn-based perovskite solar cells in model organism *Danio rerio*," *Scientific reports*, vol. 6, p. 18721, 2016.
- [25] N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, et al., "Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, pp. 3061-3068, 2014.
- [26] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," *Nature photonics*, vol. 8, p. 506, 2014.
- [27] M. Roknuzzaman, K. K. Ostrikov, H. Wang, A. Du, and T. Tesfamichael, "Towards lead-free perovskite photovoltaics and optoelectronics by ab-initio simulations," *Scientific reports*, vol. 7, p. 14025, 2017.
- [28] T. Krishnamoorthy, H. Ding, C. Yan, W. L. Leong, T. Baikie, Z. Zhang, et al., "Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 23829-23832, 2015.
- [29] S. Nagane, D. Ghosh, R. L. Hoye, B. Zhao, S. Ahmad, A. B. Walker, et al., "Lead-free perovskite semiconductors based on germanium–tin solid solutions: structural and optoelectronic properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, pp. 5940-5947, 2018.

Chapitre I : Matériaux pérovskites

I.1. Introduction

Les pérovskites représentent un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux qui prouve de jour en jour un progrès très grandissant. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière, reconnue généralement par la structure mère cubique (Pm-3m) présentent une variété étonnante de propriétés physiques. Pour cela on procède à la substitution de certains éléments de leur grille cristalline, comme dans un jeu de construction, ce qui permet d'obtenir des matériaux fonctionnels aux caractéristiques sur mesure dans certaines études.

La pérovskite, depuis sa découverte est reconnue comme étant un minéral précieux qui est le titanate de calcium « CaTiO_3 » ; elle fut découverte pour la première fois en 1839 à partir d'échantillons provenant de l'*Oural* (une chaîne de montagnes en *Russie*) par le minéralogiste allemand *Gustave Rose* qui lui attribue ce nom en l'honneur de *Lev Aleksevich Von Perovski* : un comte et un homme d'Etat mais aussi un célèbre minéralogiste russe.

La pérovskite existe à l'état nature et est associée à plusieurs minéraux tels que : chlorite, talc, serpentine et mélilite. Elle présente un aspect métallique dont la couleur peut être noire, brune ou brun-rouge mais elle peut parfois être légèrement transparente. Elle a une densité de 4,0 et une dureté de 5,5 sur l'échelle de *Mohs* [1].

Il existe plusieurs variétés de pérovskites, nous citerons entre autres :

- **Pérovskite sodalite** : reconnue sous forme de cristaux clairs de sodalite très brillant et avec de grands cristaux, retrouvée dans *Udersdorf, Rhénanie-Palatinat* en *Allemagne* (**Fig.I.1.a**).
- **Pérovskite clinochlore** : de forme carrée, c'est une pérovskite opaque sur clinochlore vert, très brillant et avec de grands cristaux, retrouvée dans les *Ilmen montagnes, Tcheliabinsk, Oural, Russie* (**Fig.I.1.b**).
- **Dysanalyte** : C'est une variété niobifère de pérovskite (**Fig.I.1.c**) décrite initialement à partir d'échantillon de la carrière de *Badloch, Mont-Orberg, Kaiserstuhl, Baden-Württemberg* : l'un des états composant l'*Allemagne*.
- **Knopite** : Variété de pérovskite riche en cérium, de formule idéale $(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Na})(\text{Ti}, \text{Fe})_3$. Elle est décrite à partir d'échantillons de *Långörsholmen, Alnön, Commune de Sundsvall, Medelpad, Suède* et dédiée au chimiste allemand *Wilhelm Knop* (1817-1891) [2] (**Fig.I.1.d**).

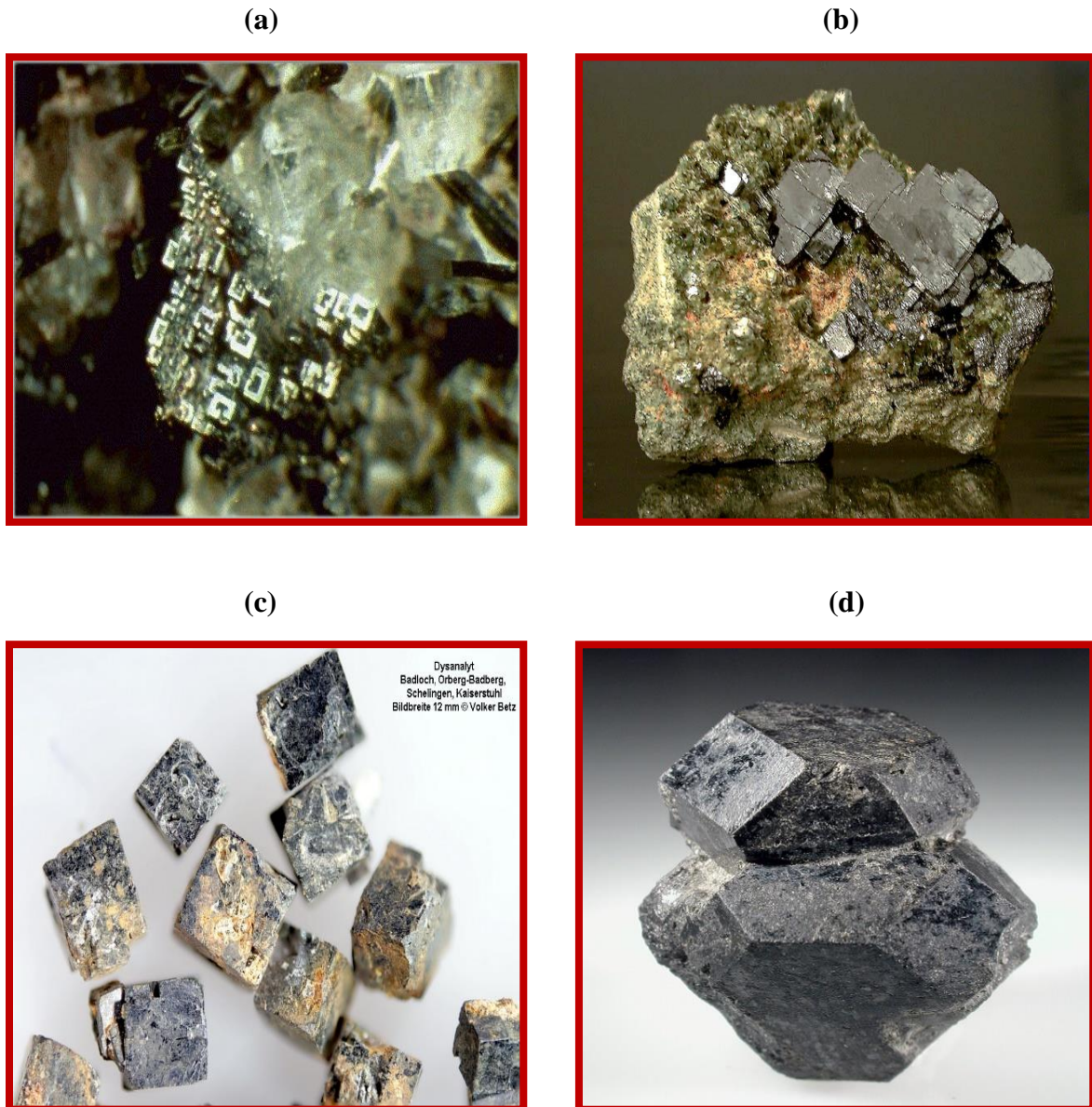


Fig. I.1. Pérovskites à l'état naturel : (a) sodalite ; (b) clinocllore ; (c) Dysanalyte et (d) Knopite.
(Source : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Sodalite>, clinocllore, Dysanalyte, Knopite)

I.2. Les matériaux pérovskites

I.2.1. La structure pérovskite ABX_3

Les premières pérovskites synthétisées ont été l'œuvre de *Goldschmidt* (1926) de l'université d'Oslo (Norvège) [3], 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 $CaTiO_3$ c'est-à-dire une structure cubique dite idéale désignée par le groupe d'espace (Pm-3m). Cette structure idéale correspondant à la formule ABX_3 qui est formée d'un empilement de cubes construits avec 3 types d'atomes A, B et X, où :

- A est typiquement un alcalino-terreux ou cation de terre rare ;

- B typiquement un cation de métal de transition ;
- X un anion qui peut être oxyde ou fluorure, et dans d'autres cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure.

La **figure I.2** décrit schématiquement la structure cristalline ABX_3 . Elle montre clairement que les cations B sont situés dans les sites octaédriques créés par les anions X des couches adjacentes.

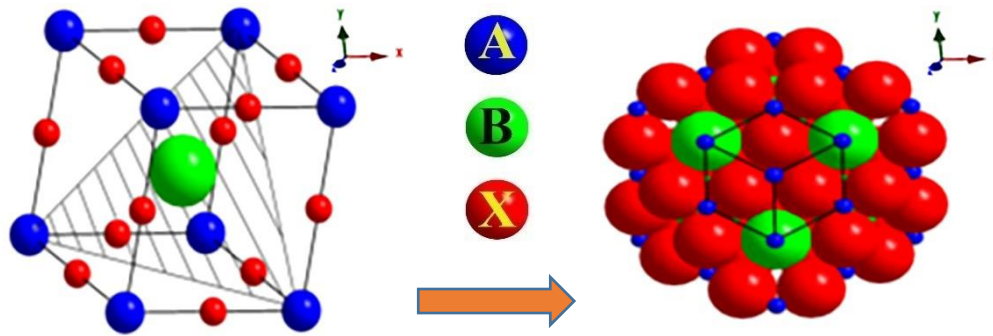


Fig.I.2. Description schématique de la structure cristalline ABX_3 .

L'anion peut être l'un des ions O^{2-} , S^{2-} , F^- , Cl^- et Br^- , d'où les oxydes sont les plus abondants (**Fig.I.3**) [4]. Cette famille structurale est importante en termes de diversité de composition et d'abondance. Les statistiques ont montré que plus de 50% du volume terrestre est composé de minéraux pérovskites.

I.2.2. La structure pérovskite ABO_3

Les matériaux pérovskite- oxydes ABO_3 [4] ont marqué un intérêt grandissant depuis de nombreuses années grâce à la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure (selon le besoin). Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau produisant ainsi de nouvelles propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. A ce moment-là, différentes propriétés peuvent être discutées, à titre d'exemple on retrouve :

- La ferroélectricité ($BaTiO_3$) [5] ;
- L'anti ferroélectricité ($PbZrO_3$) [6] ;
- Le magnétisme ($LaMnO_3$, $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$) [7] ;
- Le ferromagnétisme ($YTiO_3$) [8] ;
- L'antiferromagnétisme ($LaTiO_3$) [9] ;
- La supraconductivité ($SrTiO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$) (**Fig.I.4**) [10, 11].

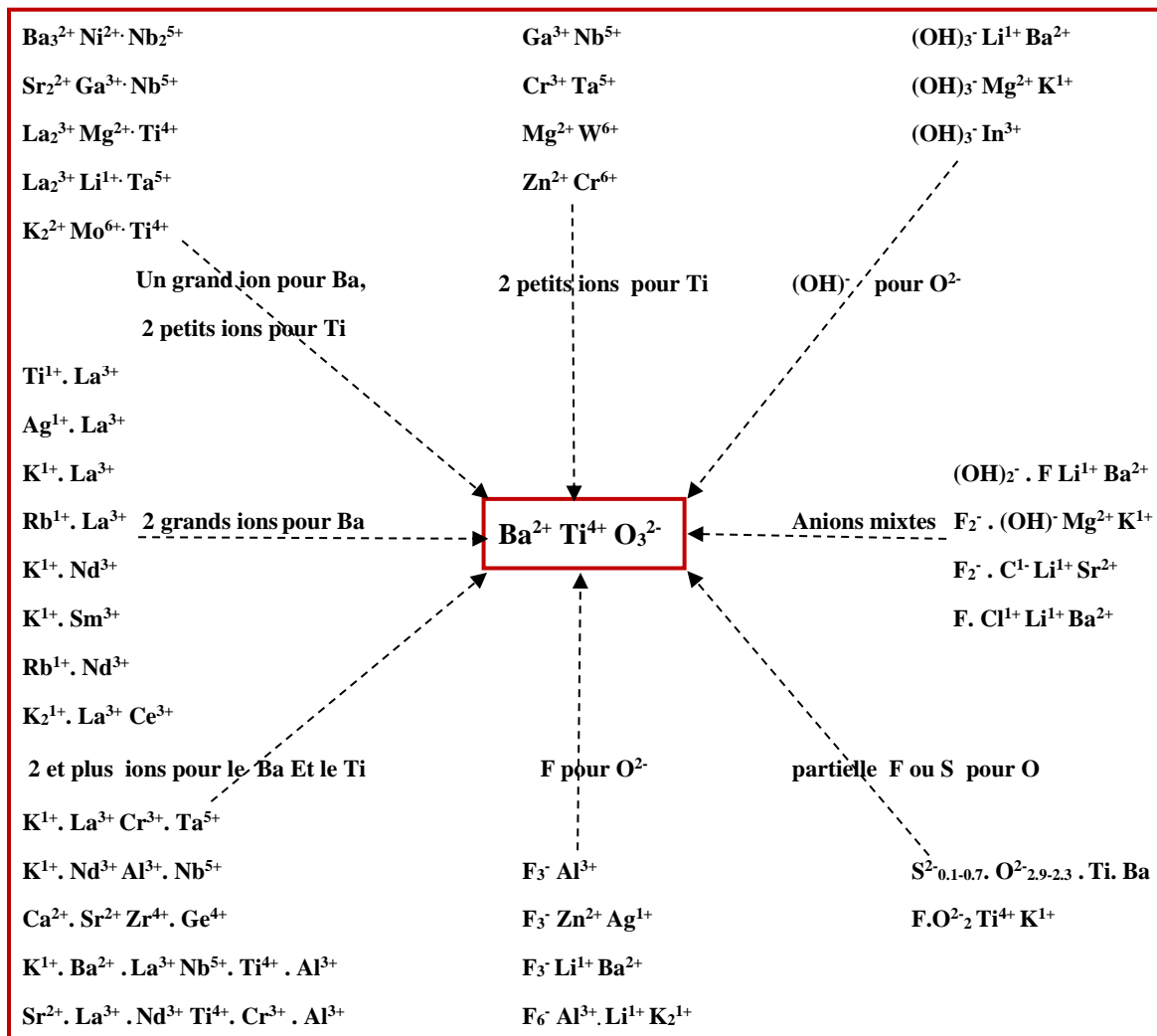


Fig.I.3. Cristallochimie de substitution multiple des ions dans la pérovskite

Les pérovskites se sont montrées beaucoup plus prometteuses, car leurs propriétés physiques croient de jour en jour dépassant ainsi toute description classique à des informations de bases. Expérimentateurs et théoriciens ont trouvés que leurs faibles différences structurales et leurs propriétés extrêmement variées pourraient, en les associant par épitaxie, leur donner un champ d'applications potentiellement beaucoup plus large que celui des semi-conducteurs classiques soulignant ainsi un nouveau succès dans de nouveaux champs à explorer.

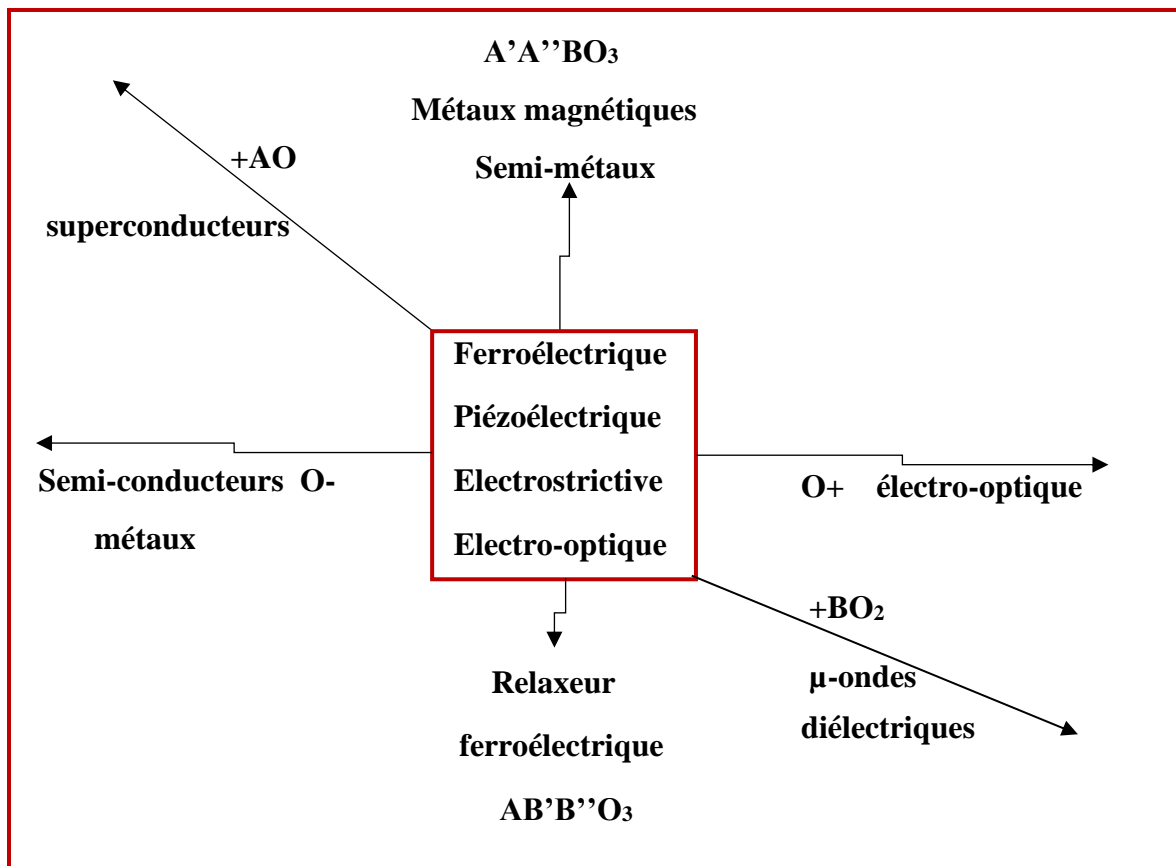


Fig.I.4. Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B

I.2.2.1. La structure pérovskite idéale

La structure pérovskite idéale est une structure cubique, de formule chimique ABO_3 : $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$ ($KNbO_3$), $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ ($BaTiO_3$) ou $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$ ($LaTiO_3$), désignée par le groupe d'espace ($Pm-3m$) où on retrouve :

- **L'atome A** : avec une valence nominale variant entre +1 et +3, est un élément à caractère ionique (gros ion alcalin alcalinoterreux ou terre rare).
- **L'atome B** : avec une valence nominale variant entre +3 et +5, est un élément de transition à caractère plus covalent.
- **L'atome X** : regroupé avec trois oxygènes ($X=O$).

Les pérovskites peuvent donc être considérées comme la combinaison de 2 oxydes : un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent (le cation B). La structure pérovskite permet d'accueillir sur ses sites A ou B la plupart des cations métalliques du tableau périodique et même très souvent plusieurs cations différents sur le même site [12].

On trouve ainsi des pérovskites complexes comme celles dont la formule peut être schématisée par $A(B'_x B''_y)O_3[Pb(ZrTi)O_3, PZT]$ ou $(A'_x A''_y)O_3 BO_3 [(NaK)NbO_3]$ où B' et B'' ou A' et A'' sont deux cations distincts de valences différentes et $x + y = 1$ [13].

D'après les recherches scientifiques réalisées on peut dire qu'à haute température le groupe d'espace auquel appartient la pérovskite cubique est ($Pm-3m$), nommé variété prototype, correspondant à la structure paraélectrique [14]. En contrepartie, quand la température diminue, ce composé peut traverser différentes transitions de phases de type polaire ou non polaire [15]. La **figure I.5** montre la représentation structurale de deux manières différentes.

On note que la pérovskite de la forme ABO_3 est de nature cubique selon l'origine de la maille et les positions de *Wyckoff* correspondantes, cependant des exceptions existent selon les chercheurs puisque cette pérovskite peut s'habiller à d'autres structures cristallines, comme la structure hexagonale ou orthorhombique, des exemples existent dans ce cas de figures à l'image des composés $LiNbO_3$, $YMnO_3$, $BaMnO_3$ [16] ou encore $GdRuO_3$ [17] traité dans ce travail.

La représentation structurale de la pérovskite peut être effectuée en plaçant l'origine sur un des deux cations A ou B qui correspond principalement à la représentation de *Miller* et *Love* [18]. L'atome A se trouve au milieu de huit octaèdres d'oxygènes, que l'on appelle cavité cuboctaédrique, avec douze oxygènes comme premiers voisins, l'atome B a comme premiers voisins six oxygènes qui forment un octaèdre autour de lui, que l'on appelle cavité octaédrique BO_6 . Lorsque le centre des charges positives coïncide, statistiquement, avec le centre des charges négatives, c'est-à-dire avec le centre de l'octaèdre, le matériau est piézoélectrique (PE).

La première forme de la représentation de *Miller* et *Love* (**Fig.I.5(a)**) a comme origine de la maille et positions de *Wyckoff* suivantes :

- L'atome A en 0.0, 0.0, 0.0 (1a), sommets des cubes.
- L'atome B en 0.5, 0.5, 0.5 (1b), centres des cubes.
- L'atome O en 0.5, 0.5, 0.0 (3c), centre des faces des cubes.

La deuxième forme de cette représentation (**Fig.I.5(b)**), a comme origine de la maille et positions de *Wyckoff* suivantes :

- L'atome A en 0.5, 0.5, 0.5 (1b), centres des cubes.
- L'atome B en 0.0, 0.0, 0.0 (1a), sommets des cubes.
- L'atome O en 0.5, 0.0, 0.0 (3d), milieu des arêtes des cubes.

➤ Lorsque l'on abaisse leur température, les pérovskites s'écartent de cette structure cubique idéale de plusieurs façons :

- Distorsion de l'ensemble de la maille, dans lequel on retrouve un allongement dans une direction cristallographique particulière (ferroélasticité).
- Décalage de l'ion A du centre du cuboctaèdre d'oxygènes, ou de l'ion B du centre de l'octaèdre d'oxygènes (ferroélectricité).
- Rotation des octaèdres d'oxygènes autour d'un axe (antiferrodistorsion) ;
- Déformation des octaèdres d'oxygènes (effet *Jahn-Teller*).

➤ Dans la symétrie (Pm-3m), les pérovskites sont non-polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique et des déplacements ferroélectriques [19] ce qui était acquis auparavant, mais dernièrement on en retrouve le caractère ferromagnétique aussi présent et due principalement à ces modifications [20].

➤ Dans certains cas, la maille peut être distordue mais non-polaire (SrZrO_3). Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygènes (avec décentrage de l'ion B) qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont schématisées sur la **figure I.5(a)** :

- Les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (A4) dans la phase rhomboédrique.

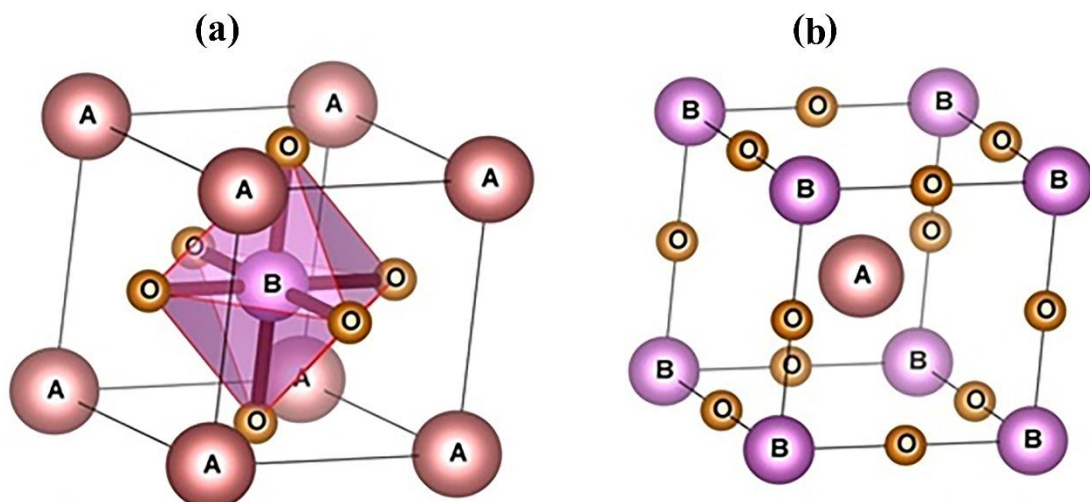


Fig.I.5. Les deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABO_3 cubique : (a) Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes. (b) Octaèdres d'oxygènes BO_6 dans la maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

I.2.2.2. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs : facteur de tolérance t et l'ionicité des liaisons anions-cations.

I.2.2.2.a. Facteur de tolérance t

Ce facteur est très important pour la plupart des pérovskites, car on sait que la taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite soit stable ou non et aussi pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus.

Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée sur la **figure I.6**. Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté r_B+r_O et celle de l'hypoténuse r_A+r_O (r est rayon de chaque ion).

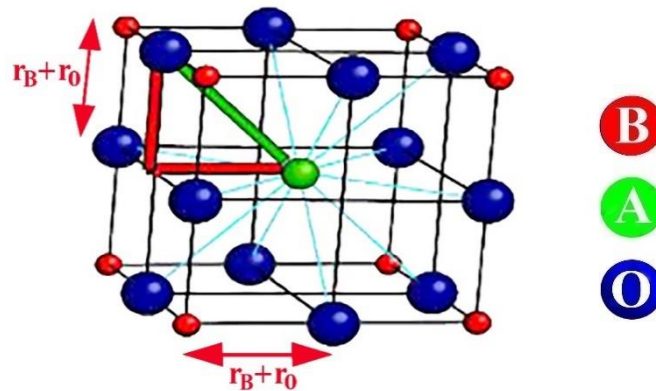


Fig.I.6. Maille de la Pérovskite simple ABO_3 .

$$2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2 \quad \text{soit} \quad \sqrt{2}(r_B + r_O) = (r_A + r_O) \quad (1)$$

Le rapport $r = \frac{r_A+r_O}{\sqrt{2}(r_B+r_O)}$ vaut 1 pour la structure cubique.

C'est ce qui a été trouvé par *Goldschmidt* en 1927 [21] qui a défini ainsi un critère **dimensionnel**, appelé facteur de tolérance t (facteur de *Goldschmidt*), qui tient compte de la **taille** des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite comme :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{ou bien} \quad t = \frac{d_{(A-O)}}{\sqrt{2} d_{(B-O)}} \quad (2)$$

Avec : d_{A-O} et d_{B-O} les distances cation-oxygène.

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06 [22, 23]. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le **tableau I.1**:

Tableau I.1. Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [24]

$t < 0.75$ Ilménite	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite			$t > 1.06$ Hexagonal (BaTiO ₃)
	$0.75 < t < 0.95$ Distorsion Orthorhombique (LaMnO ₃)	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion Rhomboédrique (KNbTiO ₃)	$0.99 < t < 1.06$ Cubique (BaZrO ₃)	

I.2.2.2.b. L'ionicité des liaisons anions-cations

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une composition ABO₃ est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de *Pauling* [25] :

$$\Delta E = \frac{\chi_{(A-O)} + \chi_{(B-O)}}{2} \quad (3)$$

Où : $\chi_{(A-O)}$ et $\chi_{(B-O)}$ sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O et entre B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO₃ [26].

I.2.3. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du composé ferroélectrique BaTiO₃ à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ 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'isotype PbTiO₃, les polyèdres TiO₆ sont plus tordus que dans BaTiO₃, cela peut être lié à une puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [27].

I.2.4. Pérovskite rhomboédrique

Dans plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation dans 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 $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 .

LaCoO_3 est rhomboédrique à la température ambiante, cependant à des températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes [28] puisqu'il passe de la phase rhomboédrique de groupe spatial $R3c$ à une autre phase rhomboédrique mais de groupe spatial $R3$, où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec *spin-up* et *spin-down* des ions Co. Au-dessus de 937°C , une deuxième transition se produit dans laquelle le groupe d'espace $R3$ est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° .

I.2.5. Pérovskite orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pbnm$ et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés à la pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [29].

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4). D'autres matériaux adoptent cette structure orthorhombique-distordue comme NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 [30], etc...

I.2.6. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs études. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une maille multiple réelle. Par exemple, les phases de type GdFeO_3 ont été souvent classées comme étant une pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$.

I.2.7. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport aux propriétés physiques et à leurs applications.

Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les changements de phases structurales suivants avec l'augmentation de la température :

Rhomboédrique  **orthorhombique**  **tétraogonale**  **cubique**

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à très basses températures.

I.2.8. Les propriétés physiques des pérovskites

I.2.8.1. Les propriétés diélectriques

Les matériaux pérovskites possèdent différentes propriétés physiques dont les propriétés diélectriques qui sont classiquement assimilées aux matériaux isolants dont la résistivité est extrêmement élevée. Ils sont caractérisés par une largeur importante de la bande interdite (4 eV) ; l'énergie cinétique due à l'agitation thermique est donc insuffisante. Les isolants sont essentiellement des matériaux à liaisons ioniques ou covalentes dans lesquelles les électrons de liaison sont fortement localisés (le SrTiO_3 est un oxyde diélectrique prototype).

Dans un isolant, le champ électrique pénètre au cœur du matériau et agit sur les porteurs de charges en déplaçant le centre de gravité des charges positives par rapport aux charges négatives. Macroscopiquement, cela se traduit par l'apparition dans le volume initialement neutre, d'un moment dipolaire électrique ; c'est le phénomène de polarisation. Tout matériau diélectrique, possède une telle polarisation lorsqu'il est placé dans un champ électrique extérieur. Ce phénomène permet d'augmenter le nombre de charges que l'on peut accumuler sur les armatures d'un condensateur.

Sous l'action d'un champ électrique, les charges positives de certains matériaux diélectriques, se déplacent selon la direction du champ et les charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques +/- orientés parallèlement au champ. Une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît. Ce sont des matériaux paraélectriques.

D'autres propriétés peuvent être observées pour des matériaux polarisables ayant une symétrie particulière. En effet, l'agencement des charges, qui est régie par la symétrie du matériau, influe sur les possibilités de mouvement de ces charges. Ainsi les caractères piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique ne sont observés que pour certaines symétries de cristaux [31].

I.2.8.2. Les propriétés piézoélectriques

Ces propriétés apparaissent généralement dans les matériaux polarisables ou qui sont soumis à une contrainte mécanique telle qu'une pression.

Les plus connus sont : (PbTiO_3 et PbTiO_3) [32, 33]. Environ 50% des matériaux piézoélectriques sont caractérisés par une polarisation permanente spontanée (matériaux polaires). Les semi-conducteurs des groupes III-V de structure zinc-blende et II-VI de structure wurtzite sont également piézoélectriques [34].

Les premiers calculs *ab-initio* de coefficients piézoélectriques ont été publiés en 1998 [35] et ont montré que ces théories permettaient de prédire l'apparition de la ferroélectricité.

I.2.8.3. Les propriétés pyroélectriques

Ce genre de matériaux sont capables sous l'effet de la chaleur d'émettre un courant, les plus couramment utilisés sont : BaTiO_3 [36-38] et LiTaO_3 [39-41]. La polarisation des céramiques pyroélectriques est une fonction monotone de la température.

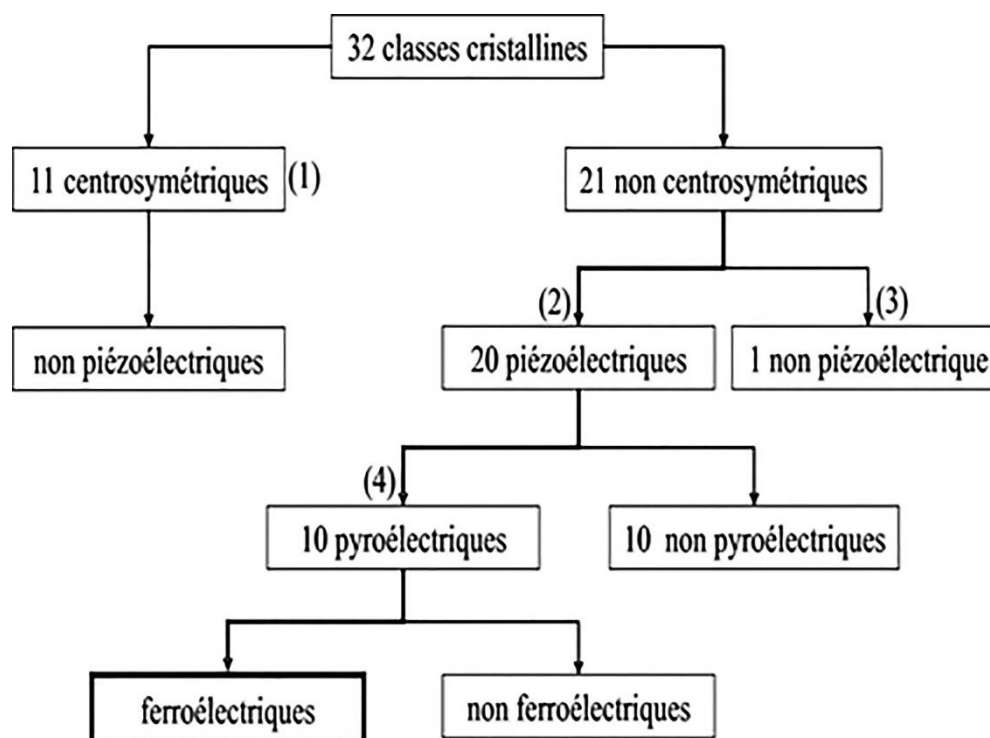
I.2.8.4. Les propriétés ferroélectriques

Ces propriétés se trouvent généralement dans les matériaux pour lesquels l'intensité et la direction de la polarisation peuvent être changées de façon réversible sous l'effet d'un champ électrique. Il faut savoir que la plupart des matériaux pérovskites ABO_3 ont un comportement ferroélectrique [42, 43], BaTiO_3 est le matériau ferroélectrique le plus utilisé.

Un matériau ferroélectrique peut être défini comme étant un matériau diélectrique dans lequel les moments dipolaires sont couplés. Ce couplage est à la base du phénomène de la ferroélectricité. Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une permittivité relative extrêmement élevée, de l'ordre de 10^3 et même 10^4 . Ils sont aussi très sensibles à la température. Notons que la ferroélectricité disparaît au-delà de la température de Curie (120°C).

La Figure I.7 [43], représente un résumé schématique sur les différentes classes cristallines

et les propriétés électriques.



(1) : $-1, 2/m, mmm, 4/m, 4/mmm, -3, -3/m, 6/m, 6/mmm, m3, m3m$.

(2) : $222, -4, 422, -42m, 32, -6, -6m2, 622, 23, -43m, (4)$.

(3) : 432 .

(4) : $1, 2, m, 2mm, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm$.

Fig.I.7. Classes cristallines et propriétés électriques.

I.2.8.5. Les propriétés magnétiques

I.2.8.5.a. Découverte du phénomène magnétique

Les matériaux pérovskites ont requis une grande importance grâce aux propriétés magnétiques découvertes récemment. Le phénomène du magnétisme est connu depuis l'Antiquité, car les Grecs vivants près de la ville Magnésie et les premiers chinois avaient remarqué que certaines pierres constituées d'oxyde de fer magnétique (la magnétite) avaient le pouvoir d'attirer les objets contenant du fer. Ils avaient également constaté qu'un morceau de fer mis en contact avec la magnétite acquérait la même propriété.

Au 2^{ème} siècle, les chinois se sont aperçus qu'une aiguille d'acier frottée avec un aimant naturel, devenait magnétique et qu'une fois suspendue et libre de ses mouvements indiquait le Nord et le Sud, faisant ainsi la naissance de la boussole. Mais c'est qu'aux environs de l'an 1600, *William Gilbert* qui est un physicien de la reine *Elizabeth I*

d'Angleterre réalise les premières études scientifiques sur le magnétisme en montrant que la Terre est un énorme aimant ce qui explique que la boussole indique le Nord. Jusqu'à lors, on pensait que c'était l'étoile polaire ou une grande île magnétique au pôle Nord qui attirait la boussole. A la fin du 18ème siècle, le français, *Charles Augustin de Coulomb* effectua les premières études quantitatives et mesura les forces qui s'exerçaient entre deux charges magnétiques il put établir à ce moment-là que ces forces sont inversement proportionnelles au carré de la distance qui sépare les charges. Ensuite en 1820, le danois, *Hans Oersted* [44] observa qu'une aiguille magnétique est déviée par un courant électrique traversant un fil conducteur. Cette découverte qui permet dès lors de relier l'électricité et le magnétisme, pose les bases de la théorie de l'électromagnétisme. En 1925, les physiciens américains *Samuel Abraham Goudsmit* et *George Eugène Uhlenbeck* montrèrent que l'électron lui-même se comporte comme un petit aimant.

I.2.8.5.b. Classes des matériaux magnétiques

L'origine du magnétisme se situe dans les mouvements de rotation des électrons et comment ils agissent l'un sur l'autre entre eux. Il faut savoir que toute la matière est magnétique mais quelques matériaux sont plus magnétiques que d'autres. La distinction principale est que dans quelques matériaux il n'y a aucune interaction collective des moments magnétiques atomiques, tandis qu'en d'autres il y a une interaction très forte entre les moments atomiques. Le comportement magnétique des matériaux peut être classifié dans les cinq groupes principaux suivants (**Fig.I.8**) :

1. Diamagnétisme, 2. Paramagnétisme, 3. Ferromagnétisme, 4. Ferrimagnétisme
5. Antiferromagnétisme.

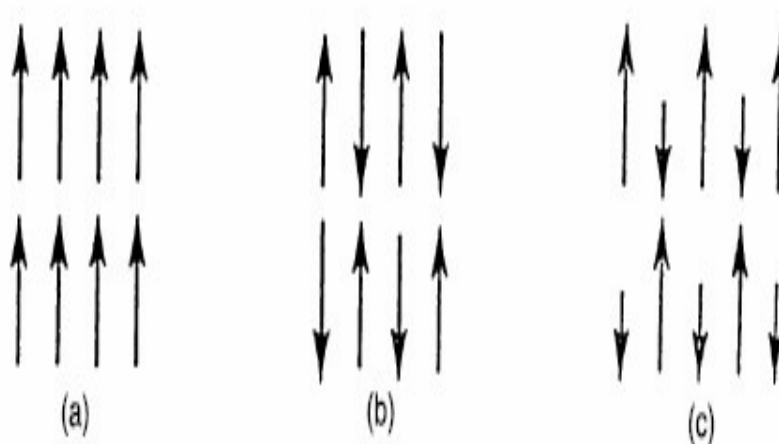


Fig.I.8. Ordre magnétique : a) ferromagnétique, b) antiferromagnétique, c) ferrimagnétique.

On s'intéresse dans ce travail aux seules propriétés magnétiques, mais une petite notification est toujours nécessaire à une bonne compréhension. Les matériaux dans les deux premiers groupes sont ceux qui ne montrent aucune interaction magnétique collective et n'ont pas un ordre magnétique.

Les matériaux dans les trois derniers groupes montrent à longue portée un ordre magnétique au-dessous d'une certaine température critique. Les ferromagnétiques et les ferrimagnétiques sont habituellement les matériaux que nous considérons comme magnétiques (se comportent comme le fer). Les trois restants sont considérés habituellement comme « non magnétiques ».

I.2.8.5.c. Le phénomène « ferromagnétisme »

Les matériaux ferromagnétiques [45] sont devenus très importants dans peu de temps, ceci est dû essentiellement à leurs propriétés spécifiques, car on retrouve dans chacun d'entre eux que les moments magnétiques de chaque atome s'alignent spontanément dans des régions appelées domaines et cela même en absence de champ magnétique externe. En général, le moment magnétique total est nul parce que les différents domaines ont des orientations différentes et leurs effets s'annulent. Tous les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques au-dessus d'une température de transition, appelée température de *Curie*.

I.2.8.6. L'antiferromagnétisme

Ces dernières années, les chercheurs se sont allés beaucoup plus loin dans l'étude des pérovskites, découvrant ainsi de nouvelles explications à des comportements inconnus auparavant, tout le monde s'intéresse aujourd'hui au comportement antiferromagnétique [46]. Cette nouvelle propriété est créée dans le cas d'une substance ferrimagnétique possédant deux sous-réseaux antiparallèles et dont la somme de moments parallèles et antiparallèles est nulle.

On note que l'antiferromagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température appelée température de *Néel*.

I.2.8.7. Les propriétés multiferroïques

Ce nouveau caractère a été retrouvé récemment dans la plupart des matériaux pérovskites. Le comportement multiferroïques [47] est le résultat de deux comportements à la fois ferroélectriques et ferromagnétiques. Bien que la ferroélectricité ait été longtemps

considérée comme un phénomène rare adopté par un très grand nombre de matériaux pérovskites de la forme ABO_3 . Un matériau ferroélectrique est caractérisé par une polarisation électrique spontanée P dont la direction peut être renversée par un champ électrique \vec{E} . Cette polarisation macroscopique est à l'échelle microscopique directement liée à un déplacement des cations chargés positivement par rapport au barycentre des anions chargés négativement. Tandis que le ferromagnétisme est la plus ancienne des propriétés ferroïques connues, utilisée par exemple dans la boussole inventée par les Chinois en 100 avant *J.C*, cette propriété n'a pas pris place que cette dernière décennie. Multiferroïsme, une coexistence de moments ferroélectriques et ferromagnétiques spontanés, est un phénomène rare dû au petit nombre de groupes de basses symétries qui permettent une polarisation spontanée [48].

Les matériaux magnéto-électriques (multiferroïques) sont très rares. Cela est dû au fait que les ions métalliques de transition d réduisent la tendance des distorsions ferroélectriques décentrées. Par conséquent, pour que ferromagnétisme et ferroélectricité subsistent simultanément, une force motrice supplémentaire électronique ou structurale doit être ajoutée [49]. La pérovskite $BiMnO_3$ est un matériau multiferroïque [50].

I.2.8.8. Les propriétés isolantes, semi-conductrices, conductrices et supraconductrices

Certains matériaux pérovskites présentent un comportement isolant dû à l'absence d'électrons libres dans la bande de conduction, d'autres possèdent des propriétés conductrices et semiconductrices à l'image des composés $KNbO_3$ $LaNiO_3$ qui affichent respectivement des comportements semi-conducteur et conducteur. Ceci peut être rationalisé en examinant la configuration électronique de l'ion B, par exemple, $SrTiO_3$ avec l'ion $(d^0)Ti^{+4}$ est isolant car il n'a pas d'électrons dans la couche de conduction, alors que $LaNiO_3$ avec $(d^7)Ti^{+3}$ est conducteur. Un autre exemple intéressant est $LaCoO_3$, où la configuration (d^6) provoque une division dans la bande de conduction entre t_{2g} rempli où des orbitales conduisant le composé à un comportement isolant à l'état fondamental.

La supraconductivité à haute température (T_c) est un domaine fascinant de la recherche sur la pérovskite depuis sa découverte. Certaines matériaux pérovskites possèdent une supraconductivité à des températures élevées. Le premier composé supraconducteur à haute température découvert était $La_{2-x}B_xCuO_4$ [51]. La supraconductivité à haute température est également observée dans $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ [52].

I.3. Les Doubles pérovskites

I.3.1. Introduction

Les doubles pérovskites ont une structure cristalline similaire à celle des pérovskites simples, mais possédant une composition chimique selon la formule $A_2BB'O_6$. Par conséquent, la cellule unitaire est le double de celle du Pérovskite simple. Cette structure se constitue par la combinaison de deux matériaux ayant des structures pérovskites de type ABO_3 et $AB'O_3$. **Fig.I.9** représente la structure double pérovskite ordonné $A_2BB'O_6$ où chaque atome du cation B ou B' est entouré d'un octaèdre d'oxygène, Alors que chaque atome B est entouré de six atomes B' et inversement. En cas de différence de taille ou de valence significative entre les ions B et B', ils occupent alors un site cristallographique alternatif. L'atome de type B n'a que des voisins B' et inversement, de sorte que les octaèdres BO_6 et $B'O_6$ sont disposés en deux sous-réseaux entrelacés. D'autres arrangements pour les double perovskites sont possibles par exemple : $AA'B_2O_6$ ou $AA'BB'O_6$.

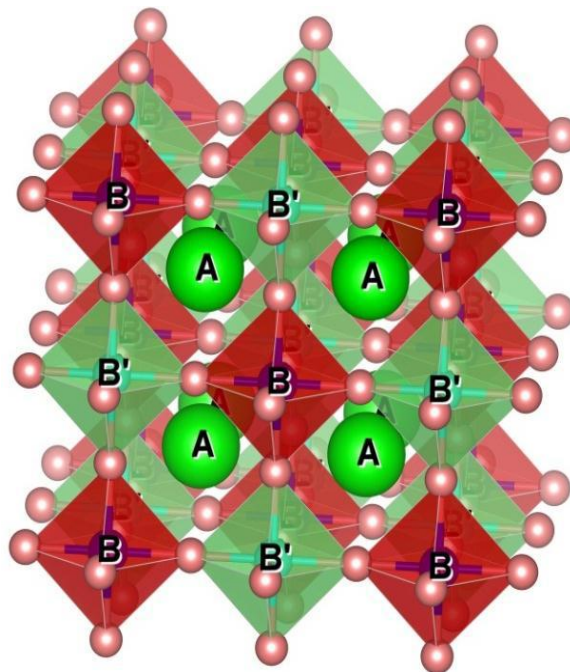


Fig.I.9. Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ($A_2BB'O_6$)
Les cations sont situés au centre de chaque cellule

I.3.2. Les halogènes

Le fluor (F), le chlore (Cl), le brome (Br) et l'iode (I), sont des éléments du tableau périodique connus sous le nom d'halogènes (*halogène* "vient du grec *hals*, "sel" et de *gènes*, "origine" ou l'origine du sel). Les propriétés physiques et chimiques de ces éléments ont fait l'objet d'études approfondies. Ils font partie du groupe VII de la classification périodique. La couche de valence de chaque élément de cette famille est occupée par sept électrons.

Fluor: $1s^2 2s^2 2p^5$

Chlore: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$

Brome: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$

Iode: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$

Les halogènes sont utilisés dans divers secteurs tel que : l'eau et l'hygiène, les industries chimiques, pharmaceutiques, le papier, le textile, l'armement ainsi que dans les matières plastiques et le pétrole. Le brome, le chlore, le fluor et l'iode sont employés comme intermédiaires de synthèse, agents décolorants et désinfectants. Tous les membres du groupe ont une valence de -1 et se combinent avec les métaux pour former des halogénures, ainsi que des métaux et des non-métaux pouvant former des ions complexes.

I.3.3. Halides pérovskites

Les halides perovskites doubles peuvent être considérés comme deux pérovskites simples (ABX_3) et ($\text{A}'\text{B}'\text{X}_3$) alternées selon les trois directions cristallographiques. Ils ont été proposés pour la première fois par Ward et Longo [53] en 1961. Leur formule générale est $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_6$ où A et A' peuvent être des métaux alcalin, alcalino-terreux ou des lanthanides, B et B' sont des métaux de transitions ou des métaux alcalino-terreux. Souvent A et A' représentent le même élément, et le double pérovskite est représenté dans ce cas par la formule générale ($\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$: pérovskite double ordonné sur le site B), de même pour les composés perovskites doubles ordonnés sur le site A, ils sont représentés par la formule générale $\text{AA}'\text{B}_2\text{X}_6$. Pour ces composés, sur les sites B de coordinance 6, se logent en alternance les deux cations (B et B') entourés par des halogènes, formant des octaèdres BX_6 et $\text{B}'\text{X}_6$ joints par les sommets, alors que le cation A, de coordinance 12, occupe le centre du cuboctaèdre formé par ces derniers (**Fig.I.10.a**). Cette structure peut être vue aussi comme une structure cubique de cations A à faces centrées par des halogènes dont le centre (site octaédrique) est occupé en alternance par les cations B et B' (**Fig.I.10.b**) [54].

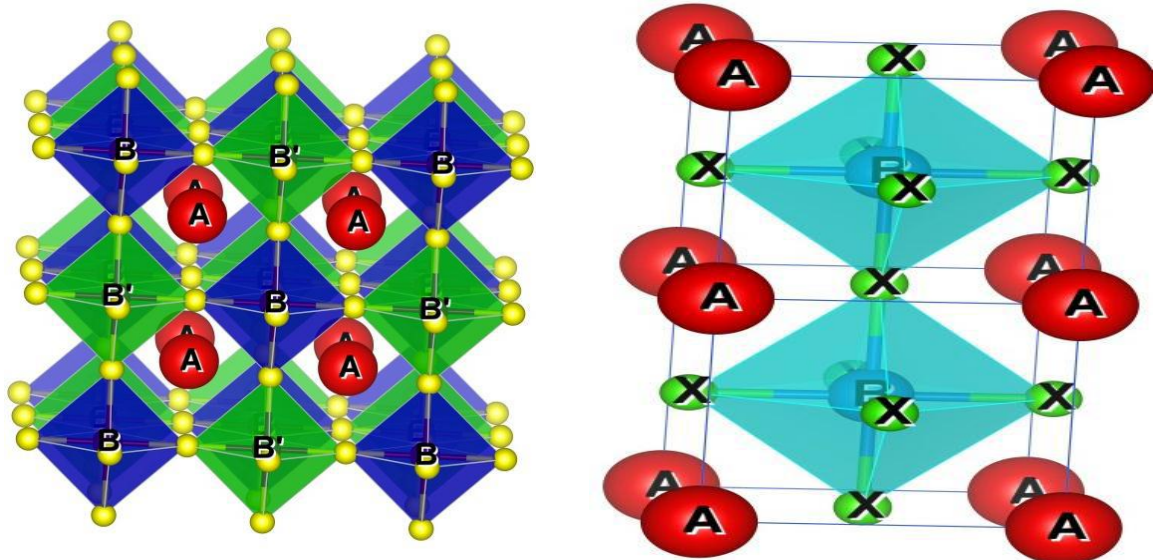


Fig.I.10. Représentation structurale d'une pérovskite double $A_2BB'X_6$:

a) Vue sous forme d'un réseau d'octaèdres BX_6 et $B'X_6$ alternés dont les cavités cuboctaédrique sont occupées par des cations A. b) Vue sous forme d'un réseau cubique de A, dont les faces sont occupées par l'oxygène et les centres (sites octaédriques) par B et B' en alternance

I.3.4. Stabilité de la structure Pérovskite double

La température et la pression qui sont des facteurs externes, jouent un rôle essentiel dans la stabilité des pérovskites simple et double, de plus il y'a deux facteurs intrinsèques : les rayons ioniques et la différence d'électronégativité entre les cations et l'halogène. En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques.

I.3.4.1. Facteur de tolérance

Pour les pérovskites doubles ordonnées de type $A_2BB'X_6$ avec deux cations différents dans les sites B, la relation (4) étant applicable aux pérovskites simples ou doubles, le facteur de Goldschmidt peut être calculé en remplaçant la longueur de la liaison $B-X$ dans le cas de la simple pérovskite par la moyenne des longueurs des liaisons $\langle B-X, B'-X \rangle$ ce qui donne :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} \left(\frac{r_B + r_{B'}}{2} + r_X \right)} = \frac{2(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_{B'} + 2r_X)} \quad (4)$$

Ce facteur mesure la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes et permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure en fonction des rayons des ions A, B, B' et X₆.

I.4. Application technologique des matériaux pérovskites

Au cours des dernières années, les pérovskites aux halogénures ont fait leur apparition en tant que matériaux de premier plan pour de nombreuses applications optoélectroniques. Cependant, les pérovskites à oxydes ont une histoire beaucoup plus longue et accomplissent un rôle essentiel dans de nombreuses applications technologiques. Les applications qui se basent sur les pérovskites trouvent leur voie vers l'utilisation industrielle, que ce soit dans des projets innovants comme les propriétés supraconductrices déjà utilisés dans des trains à lévitation magnétique au Japon et dans des câbles électriques de réseaux de distribution urbains ou bien dans le domaine de la santé, comme les fluoro-pérovskites qui peuvent être utilisés dans le domaine médical pour mesurer la dose pendant la radiothérapie, et pouvant également être utilisés dans la fabrication de plaques d'imagerie radiologique pour les rayons X [55], les capteurs ont leur part aussi des pérovskites [56, 57], la magnétorésistance [58, 59], le transistor [60], les cellules solaires [61], ainsi que les condensateurs de haute tension (high-voltage capacitor) [62, 63]. Les pérovskites sont donc des candidats prometteurs dans le développement de nouveaux matériaux pour répondre aux besoins de nouveaux marchés de l'électronique moderne.

Références bibliographiques

- [1] Site web: http://www.utc.fr/~tthomass/Themes/Unites/unites/infos/durete/La_durete.pdf.
- [2] Site web: [fr.wikipedia.org/wiki/Wilhelm Knop](http://fr.wikipedia.org/wiki/Wilhelm_Knop).
- [3] Site web: [fr.wikipedia.org/wiki/Victor Goldschmidt](http://fr.wikipedia.org/wiki/Victor_Goldschmidt)
- [4] B. Ilschner et Ch. Janot, *Matériaux émergents*, 19,118 (2001).
- [5] P. Coeuré, *Solid State Communications*, 2, 129 (1968).
- [6] P. Charoonsuk et al. *Ceramic International*, 39, S107 (2013).
- [7] Le Paven et al. *Couches Minces dans les Solides*, 28, 76 (2014).
- [8] P. Dougier et al. *Journal de Chimie du Solide*, 3, 247 (1975).
- [9] Qixiang SONG et al. *Article de recherche originale*, 6, 821 (2008).
- [10] Q. Huang et al. *Nature*, 411, 54 (2001).
- [11] P. Tong, Y. P. Sun, X. B. Zhu, and W. H. Song, *Phys. Rev. B* 74, 224 (2006).
- [12] C. Lecat-Tillier et al. *Européen Polymer Journal*, 5, 437 (1980).
- [13] M. Musa Saad H.-E., M. El-Hagary, *Journal du magnétisme*, 360, 229 (2014).
- [14] A. Waintal et al. *Solides State Communications*, 3, 125 (1966).
- [15] R. Von Der Mühl et al. *Solide State Communications*, 3, 151 (1979).
- [16] B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* 70, 212 (2004).
- [17] A. L. Sinclair, personal communication, (2013).
- [18] S. C. Miller and W. F. Love, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups*, (1967).
- [19] J.C. Peuzin, *Solid State Communications*, 5, 761 (1967).
- [20] J.P. Sénateur et al. *Matériaux Research Bulletin*, 5, 603 (1974).
- [21] J. P. Charvillat et al. *Le Journal de physique et le radium*, 465, 2373 (1974).
- [22] J.M. Haussonne, *Céramiques pour l'Electronique et l'Electrotechnique*, 272, 114 (2002).
- [23] J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, *Phys. Rev. B* 68, 13 (2003).
- [24] W. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII (1927-1928)*.
- [25] M. Sonnati, *La Chimie Orga en 3 mois*, 6, 47 (2011).
- [26] T.R. ShROUT, A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 704 (1987).
- [27] E.J. Baran, P.J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56, 11 (1968).
- [28] P.M. Raccach, J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 155, 932 (1967).
- [29] S. Geller, E.A. Wood, *Acta Crystallogr.* 9, 563 (1956).
- [30] O. Müller, R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [31] C. Huber, « Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences » Thèse, Université Bordeaux I, (2003).
- [32] R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, H. Murray, *Materials Research Bulletin*, 35, 1381 (2000).
- [33] L. Bellaiche, D. Vanderbilt, *Physical Review Letters*, 83, 1347 (1999).
- [34] F. Pockels, *Handbuc Der Physic*, 4, 766 (1905).
- [35] P. Warren, *Mason, J.A Coustical Society of America*, 70, 1561 (1981).
- [36] A.G. Chynoweth, *Physical Review*, 102, 705 (1956).
- [37] J.H. Yoo, W. Gao, K.H. Yoon, *Journal of Materials Science*, 34, 5361 (1999).

- [38] D.S. Kang et al., *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 515 (2003).
- [39] A.M. Glass, *Dielectric*, *J. Phys. Rev.* 172, 564 (1968).
- [40] G.D. Boyd, and M.A. Pollack, *J. Phys. Rev. B* 7, 5345 (1973).
- [41] A.M. Glass, M.E. Lines, *J. Phys. Rev. B* 13, 180 (1976).
- [42] D.H. Kim, and H.S. Kwok, *J. App. Phys. Lett.* 67, 1803 (1995).
- [43] K.D. Lim, D.W. Kim, D.H. Choi C. Kim, and T.W. Noh, *J. Kor. Phys. Soc.* 35, 118 (1999).
- [44] Site web: fr.wikipedia.org/wiki/Hans_Christian_Ørsted.
- [45] Site web: <http://dx.doi.org/10.1051/mattech/2011051>.
- [46] H. Bizette, *De Ferromagnétisme et d'Antiferromagnétisme de Grenoble*, 360, 1 (1951).
- [47] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura, *Nature* 55, 426 (2003).
- [48] H. Schmid, *J. Ferroelectrics*, 162, 317 (1994).
- [49] N. A. Hill. "Why are there so few magnetic ferroelectrics?" *J. Phys. Chem.* 104, 6691 (2000).
- [50] W. Eerenstein, N. D. Mathur. and J. F. Scott. "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature-London* 442, 759 - 765 (2006).
- [51] G. Bednorz and K. A. Muller, *Sr_{1-x}Ca_xTiO₃: An XY quantum ferroelectric with transition to randomness,* *Phya. Rev. Lett.* 52, 2289 (1984).
- [52] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, and J. L. Bernstein, 'Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study *J. Chem. Phys. Solids* 27, 997 (1966).
- [53] J. Longo and R. Ward, "Magnetic compounds of hexavalent rhenium with the perovskite-type structure," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, pp. 2816-2818, 1961.
- [54] S. C. Miller and W. F. Love, *Tables of irreducible representations of space groups and co-representations of magnetic space groups: Pruett Press*, 1967.
- [55] G. Murtaza, R. Khenata, M. Khalid, and S. Naeem, "Elastic and optoelectronic properties of RbMF₃ (M= Zn, Cd, Hg): A mBJ density functional calculation," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 410, pp. 131-136, 2013.
- [56] J. W. Fergus, "Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, pp. 1169-1179, 2007.
- [57] K. Wang, G. Li, S. Wang, S. Liu, W. Sun, C. Huang, et al., "Dark-Field Sensors based on Organometallic Halide Perovskite Microlasers," *Advanced Materials*, vol. 30, p. 1801481, 2018.
- [58] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu, "Colossal magnetoresistance manganite perovskites: relations between crystal chemistry and properties," *Chemistry of materials*, vol. 10, pp. 2641-2652, 1998.
- [59] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, "Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure," *Nature*, vol. 395, p. 677, 1998.
- [60] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, et al., "Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃," *Science*, vol. 342, pp. 344-347, 2013.
- [61] S. D. Stranks and H. J. Snaith, "Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices," *Nature nanotechnology*, vol. 10, p. 391, 2015.
- [62] S. Liu, Z. Xiu, J. a. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu, et al., "Combustion synthesis and characterization of perovskite SrTiO₃ nanopowders," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 457, pp. L12-L14, 2008.

- [63] E. Mete, R. Shaltaf, and Ş. Ellialtıođlu, "Electronic and structural properties of a 4 d perovskite: cubic phase of SrZrO 3," Physical Review B, vol. 68, p. 035119, 2003.

Chapitre II : Méthodes et concepts

II.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T)

II.1.1. Introduction

Les propriétés physiques des solides sont étudiées à partir de leur structure microscopique et des interactions entre les particules qui le composent. Au début du XX^{ème} siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules, comme les électrons, les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques des solides. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de structures électroniques en utilisant divers formalismes mathématiques afin de résoudre l'équation fondamentale de la mécanique quantique (L'équation de *Schrödinger*).

La solution de l'équation de *Schrödinger* dans un système à plusieurs particules où siègent de fortes interactions entre électrons, n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Au niveau des méthodes de premier-principes (*ab-initio*), deux grandes écoles se rencontrent :

- ✓ Les méthodes *Hartree-Fock* (HF) et *post-Hartree-Fock*, communes aux chimistes.
- ✓ Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité : Density Functional Theory (DFT) plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de *Schrödinger* sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H\Psi = E\Psi$, où H est l'opérateur Hamiltonien, représentant l'énergie totale du système.

Dans les calculs de premier-principes, la grandeur primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental d'un arrangement d'une structure donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites.

La difficulté dans ce genre de calcul réside dans la forte interaction interélectronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à d'autres électrons du système et pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental réelle ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde d'électrons individuels. Cette dépendance de la fonction d'onde du

système vis-à-vis des coordonnées de tous les électrons est très complexe, seul le cas de l'atome d'hydrogène peut être traité de manière exacte.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un système complexe. L'approximation adiabatique (*Born-Oppenheimer*) consiste à faire séparer les mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitale", qui en *Hartree-Fock* se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono électronique, alors qu'en DFT [1] c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

II.1.2. Description des états électroniques

II.1.2.1. Résolution de L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation des particules (les électrons, les noyaux...) à l'origine de leurs propriétés. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. Les propriétés d'un système en mécanique quantique peuvent se déduire des fonctions d'onde Ω de l'équation de *Schrödinger* dépendant des positions électroniques $r = \{r_1, \dots, r_n\}$ et nucléaires $R = \{R_1, \dots, R_m\}$. Ces fonctions d'onde sont des vecteurs normalisables d'un espace de *Hilbert*.

➤ L'équation de *Schrödinger* indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H}/\Omega(r, R) = \varepsilon/\Omega(r, R) \quad (1)$$

II.1.2.2. Construction de l'opérateur Hamiltonien

La résolution de l'équation de *Schrödinger* écrite avec un Hamiltonien qui contient à la fois les degrés de libertés « ioniques » et « électronique » :

$$\hat{H} = \hat{T}_{noy} + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-noy} + \hat{V}_{noy-noy} \quad (2)$$

Où \hat{T}_{noy} et \hat{T}_e sont les opérateurs d'énergie cinétique associés aux noyaux et aux électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\hat{T}_{noy} = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 \quad (3)$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad (4)$$

➤ Les opérateurs des énergies potentielles électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad (5)$$

$$\hat{V}_{e-noy} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Zne^2}{|r_i - R_A|} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{noy-noy} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \quad (7)$$

Les indices $i = (1...N)$ et $A = (1...M)$ sont adoptés de manière à distinguer les grandeurs électroniques et les grandeurs nucléaires. Vu le nombre élevé de degrés de liberté ($3N+3M$) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes, leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser [2]. L'une des solutions préconisées est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices.

II.1.3. Les approximations pour la résolution de l'équation de Schrödinger

II.1.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [3] se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{noy} = 0$) et l'énergie coulombienne ($V_{noy-noy}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante.

A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de *Schrödinger* d'un système à (N électrons + M noyaux), à la résolution de l'équation pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur

$V_{\text{ext}} \propto V_{\text{noy-noy}}$). L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de type monoélectronique (T_e et $V_{\text{noy-e}}$) et biélectronique (V_{e-e}) :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-\text{noy}} \quad (8)$$

$$\text{Soit : } \hat{H} = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Zne^2}{|r_i - R_A|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad (9)$$

Cette approximation ne suffit cependant pas à résoudre l'équation de *Schrödinger* (9), à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est toujours couplée à l'approximation de *Hartree* [4], qui considère les électrons comme indépendants (c'est-à-dire, sans corrélation, chacun d'eux évoluant dans le champ moyen créé par tous les autres) et celle de *Hartree-Fock* [5], qui tient en compte de l'antisymétrie des fonctions d'ondes (à travers le déterminant de *Slater*).

Les approximations de *Hartree* et de *Hartree-Fock* sont les plus utilisées en chimie quantique pour l'étude des atomes et des molécules, et peuvent donner de très bons résultats par rapport à l'expérience ; mais pour les solides, elles sont moins précises [6]. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (**Density Fonctionnel Theory**).

II.1.3.2. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de *Thomas* [7] et *Fermi* [8]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en leitmotiv depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de *Kohn* et *Sham* [9].

On notera qu'il est intéressant d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales ou, à la limite, de six coordonnées si l'on considère deux populations de spin (\uparrow et \downarrow) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin, et de $6N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable [10]

II.1.3.3. Premier théorème de Hohenberg-Koh : $E = E[\rho]$

Le premier théorème de *Hohenberg* et *Khon* [11] a démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont

complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ au lieu de sa fonction d'onde. Elle s'écrit sous la forme :

$$E = E[\rho(r)] \quad (10)$$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien H (8), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ fixe complètement l'Hamiltonien H . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, alors nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Alors, ce théorème consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond à un potentiel extérieur unique. Le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(r)$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

➤ L'équation (22) peut se réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{e-n}[\rho(r)] \quad (11)$$

$$\begin{cases} E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) \cdot V_{\text{ext}}(r) \cdot dr & (12) \\ F[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] & (13) \end{cases}$$

Où : $\begin{cases} V_{\text{ext}}(r) : \text{est le potentiel extérieur.} \\ F[\rho(r)] : \text{est la fonctionnelle de } \textit{Hohenberg et Kohn}. \end{cases}$

➤ Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle de *Hohenberg-Kohn* $F[\rho(r)]$. Cette nouvelle fonctionnelle contient, l'énergie cinétique électronique $T_e[\rho(r)]$ et l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons $V_{e-e}[\rho(r)]$. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire $V_{e-e}[\rho(r)]$ de la partie classique, l'énergie de *Hartree* $V_{e-e}^{\text{cla}}[\rho(r)]$:

$$V_{e-e}^{\text{cla}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \cdot \rho(R)}{r - R} dr \cdot dR \quad (14)$$

II.1.3.4. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement,

le second théorème de *Hohenberg* et *Kohn* montre que la densité qui varie à l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho(r)]$.

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (15)$$

➤ Par conséquent, si cette fonctionnelle universelle est connue, alors il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(r)]$.

➤ En résumé :

- Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.
- L'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie.

II.1.3.5. Equations de Kohn-Sham pour une particule

En fonction des représentations qui sont utilisées pour décrire la densité, le potentiel et les orbitales *Kohn-sham* ; on peut créer une classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT. Ainsi, on effectue de nombreux choix dans le but de minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.

On peut ainsi présenter le schéma (**Fig.II.1.1**) comme un arbre des possibilités de traitement DFT, tous issus de la même base. L'utilisation explicite d'une base peut être évitée en construisant les orbitales *Kohn-Sham* en effectuant une résolution numérique sur des grilles des équations différentielles. Cependant, il est important de noter que presque toutes les approches qui ont été proposées pour les solides (y compris les méthodes pseudo-potentiels et LAPW) se basent sur une méthode d'expansion d'une base d'orbitales *Kohn-Sham* sont de la forme :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (16)$$

Où :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_j(r) \text{ sont les fonctions de base} \\ C_{ij} \text{ sont les coefficients de développement.} \end{array} \right.$$

La résolution des équations de *Kohn et Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Sa résolution pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Fig.II.1.2**.

➤ On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (17)$$

Où : (H): représente la matrice Hamiltonienne et (S) : la matrice de recouvrement.

➤ Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (18)$$

Où : $\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{i} : \text{représente la } i\text{ème itération} \\ \mathbf{\alpha} : \text{un paramètre de mixage.} \end{array} \right.$

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



Fig.II.1.1. Représentation schématique des différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.

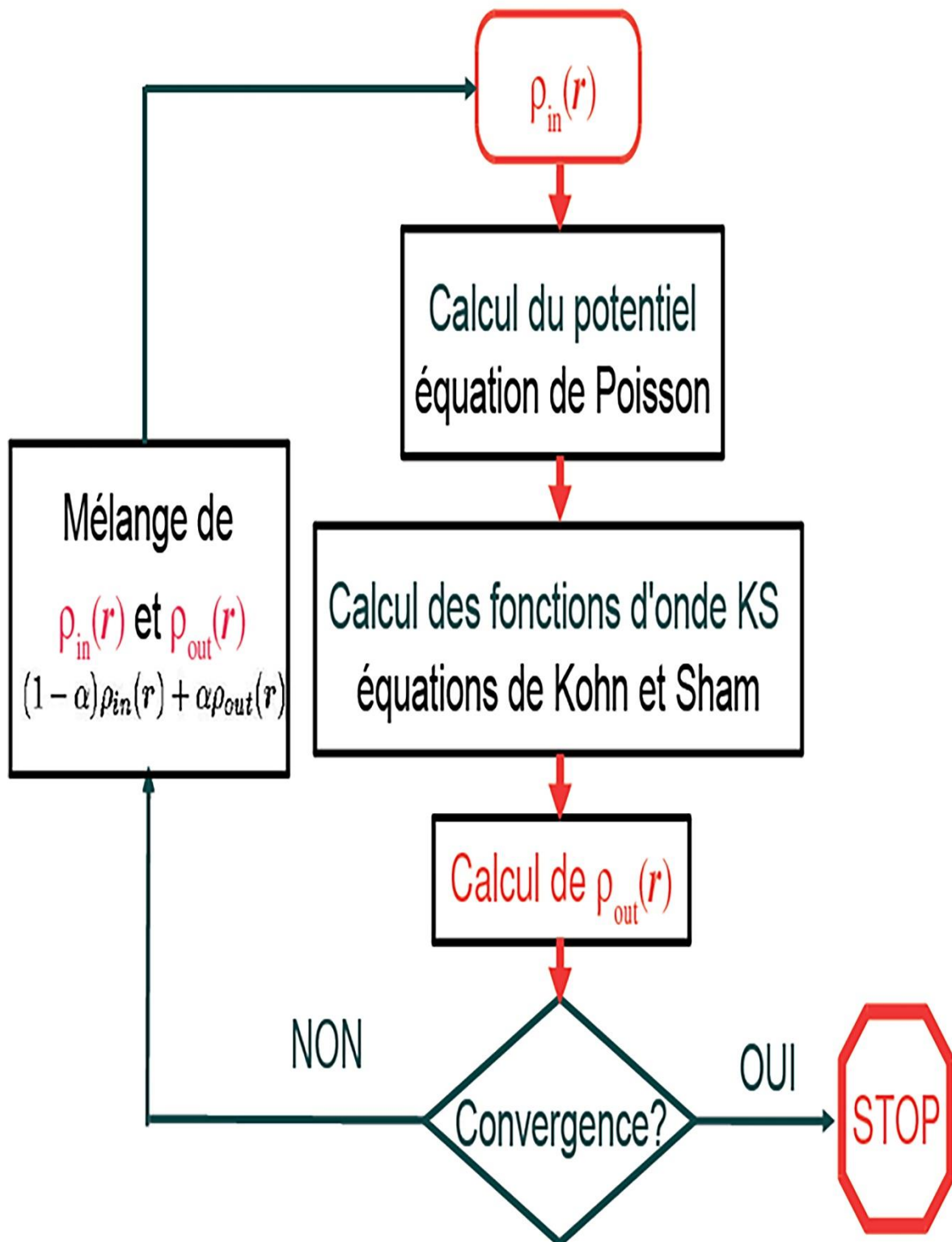


Fig.II.1.2. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.1.3.6.a. L'Approximation de la Densité Locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- La densité $\rho(r)$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

➤ L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3 r \quad (19)$$

Où: $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

➤ A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(r)$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta \rho(r)} \quad (20)$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et l'approximation de la densité locale doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (*LSDA: Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3 r \quad (21)$$

➤ L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (22)$$

Où : $\left\{ \begin{array}{l} E_{xc}[\rho(r)] \text{ est l'énergie d'échange} \\ [\rho(r)] \text{ est l'énergie de corrélation.} \end{array} \right.$

➤ L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de *Dirac Fermi* et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\begin{cases} \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -0.4581/r_s \\ \rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1} \end{cases} \quad (23)$$

➤ Le terme de corrélation a été estimé en premier par *Wigner* par:

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = \frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (24)$$

➤ Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par *Ceperly et Alder [12]*, et a été donnée par *Perdew et Zunger [13]* par :

$$\begin{cases} \varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} & r_s > 1 \\ \varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s & r_s < 1 \end{cases} \quad (25)$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de *Kohn et Sham [9]*, *Hedin et Lundqvist [14]* et *Perdew et Wang [15]*.

II.1.3.6.b. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

C'est une amélioration de l'approximation de la densité locale dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(r)|$.

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (27)$$

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

L'utilisation des fonctions de type GGA [16, 17] permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA

en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90. On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de *Perdew et al* (1991) [18] et *Perdew et al* (1996) [19] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [20] et *Perdew* [21].

II.1.3.6.c. L'approximation DFT+U

La DFT conventionnelle donne des résultats incorrects pour les systèmes comportant de fortes corrélations électroniques. Ainsi, pour certains matériaux, dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit des liaisons métalliques ou de faibles gaps [22]. Le problème est dû à l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation conduisant à une mauvaise estimation de la corrélation électronique [23]. C'est principalement le cas pour des matériaux contenant des ions à couches *d* ou *f* incomplètes, tels que les actinides ou les oxydes de métaux de transition. Les électrons *d* et *f* sont localisés sur chaque atome de métal et les termes d'énergie coulombienne et d'échange interatomique associés sont à la fois nombreux et larges, compte tenu de la présence de nombreux électrons et l'encombrement local des fonctions d'onde impliquées. Comme la DFT conventionnelle n'annule pas convenablement l'auto-interaction électronique, la répulsion électron-électron est surestimée. Ainsi, les calculs DFT conventionnels ne délocalisent pas correctement les électrons en vue de réduire l'énergie de répulsion, ce qui donne à un isolant un caractère métallique.

Pour résoudre ce problème, on utilise des méthodes qui représentent avec précision les énergies d'auto-interaction, en particulier celles qui proviennent des électrons dans les états localisés [24-28]. Parmi ces méthodes, la méthode DFT+U [29, 30] donne de bons résultats à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (gap) et le moment magnétique. Dans cette méthode, les interactions entre électrons dans des états localisés sur le même centre atomique sont traitées de la même façon que dans la méthode *Hartree-Fock*, le reste étant traité par la DFT.

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{ilm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + E^{on-site}[\{n_{ilm\sigma}\}] - E^{dc}[\{N_{l\sigma}\}] \quad (28)$$

Ici, E^{DFT+U} est l'énergie totale du système, E^{DFT} est l'énergie du système donné par la DFT (basée sur la densité électronique ρ), $E^{on-site}$ est l'énergie de *Hartree-Fock* provenant des interactions sur site entre électrons localisés, et E^{dc} est le terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans E^{DFT} et $E^{on-site}$. L'énergie d'interaction sur site $E^{on-site}$ dépend du nombre d'électrons qui occupent les orbitales localisées $\phi_{ilm\sigma}$, qui sont centrées sur un atome I et caractérisées par

un moment angulaire l , un nombre quantique magnétique m , et un spin σ . Les nombres d'occupation $n_{ilm\sigma}$ sont obtenus par projection des orbitales DFT de *Kohn-Sham* pour le système total en un ensemble de ces orbitales localisées. La valeur $N_{I\sigma}$ qui entre en compte dans E^{dc} correspond au nombre total d'électrons pour un spin et un moment angulaire donnés qui sont localisés sur I, i, e, $N_{I\sigma} = \sum_m n_{ilm\sigma}$.

Evaluer l'énergie avec l'équation (28) requiert des expressions pour $E^{\text{on-site}}$ et E^{dc} . Plusieurs expressions ont été proposées dans la littérature [31, 32]. Nous n'insisterons que sur l'approche invariante d'un point de vue rotationnel proposée par *Dudarev* [32], qui sera désignée comme seule méthode DFT+ U pour la suite des calculs. Elle conduit à la fonctionnelle d'énergie totale suivante :

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{ilm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + \sum_{I,l,m,\sigma} \frac{(U_{II}-J_{II})}{2} (n_{ilm\sigma} - n_{ilm\sigma}^2) \quad (29)$$

Où $E^{DFT}[\rho]$ correspond à l'énergie DFT obtenue en utilisant la densité électronique totale et incluant les interactions sur site, qui sont incorrectes ; quant au second terme, il corrige cet aspect. En effet, il sert de fonction de pénalité qui dirige le système vers des densités électroniques dans lesquelles les états localisés $\Psi_{ilm\sigma}$ ont un nombre d'occupation soit de 0, soit de 1. Cela contrebalance la tendance qu'a la DFT de surdélocaliser ces états et amène à une description améliorée de la structure électronique. En particulier, les énergies des états localisés vont être déplacées de leurs valeurs DFT de sorte que la largeur de bande interdite est agrandie, ce qui confère un caractère plus isolant au système.

Le paramètre U_{II} décrit le surcoût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I.

$$U = E(d^{n=1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (30)$$

Tandis que le paramètre J correspond à une énergie d'échange.

L'application de l'équation (42) nécessite le choix des paramètres U_{II} et J_{II} . Ces valeurs ne sont pas connues a priori et dépendent du système considéré. Elles peuvent être déterminées en utilisant deux approches :

- Soit, elles sont déduites à partir de calculs *Hartree-Fock* (méthode *ab-initio*) [33] ;
- Soit à partir d'une étude de l'influence de ces paramètres sur différentes propriétés (paramètres de maille, gap, moment magnétique) ; on choisit de façon empirique une valeur de U qui correspond au meilleur compromis pour la prédiction des propriétés étudiées [34, 35].

La méthode empirique sera utilisée par la suite car elle est plus simple à mettre en œuvre et, bien qu'elle ne s'appuie pas sur des bases théoriques très élaborées, elle donne des résultats équivalents à la méthode *ab-initio*.

II.1.3.6.d. Approximation mBJ (*modified Beck-Johnson*)

Le *Becke-Johnson* (BJ) potentiel d'échange-corrélation semi-local et sa forme modifiée proposée par *Tran et Blaha* (TB-MBJ) [36] ont suscité beaucoup d'intérêt récemment en raison des lacunes de la bande étonnamment précise qu'ils peuvent offrir pour de nombreux semi-conducteurs et des isolants.

Le 3 juin 2009 *Tran et Blaha* ont mis au point une nouvelle fonctionnelle appelée (mBJ) qui est une version modifiée de la fonctionnelle de *Becke et Johnson* et qui a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calcul le plus souvent utilisés tel que LDA [12] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [37].

Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de *Becke et Johnson* sous forme :

$$mBJ(r) = c v_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (31)$$

Avec :

$$\text{La densité électronique :} \quad \rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (32)$$

$$\begin{aligned} &\text{La densité d'énergie cinétique} \\ &\text{(Tran et Blaha fait partie des} \\ &\text{méta-GGA) :} \end{aligned} \quad t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \quad (33)$$

$$\text{Le potentiel de Becke-Roussel} \quad v_{x;\sigma}^{BR}(r) \quad (34)$$

Le potentiel de *Becke-Roussel* proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de *Slater* utilisé dans *Becke et Johnson* [38]. Pour les atomes ils sont quasiment identiques [36].

Une Becke et Jonson modifiée : le paramétré ‘c’

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$; on retombe sur la fonctionnelle de *Becke et Johnson* [37].

Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de :

$$\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} \quad (35)$$

La forme proposée est la suivante : $c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}}$ (36)

Où $\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ et } \beta \text{ sont deux paramètres libres} \\ V_{\text{cell}} \text{ le volume de la cellule unitaire du système.} \\ \alpha = -0.012 \text{ sans unités.} \\ \beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2} \end{array} \right.$

➤ Nous allons à présent nous intéresser à l'influence de la variation de E_{XC} sur les gaps électroniques.

- Pour $c = 1$ On remarque que la mBJ, donne un meilleur gap que la LDA, mais moins bon que le gap expérimental.

- Pour $c > 1$, les gaps augmentent d'une manière monotone avec, si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour *Becke et Johnson* [36, 37].

➤ Il faut trouver des valeurs de c de fonctionnement optimal.

➤ On peut citer à titre d'exemple :

- Pour les solides avec de petits gaps (Ge par exemple), cette valeur est comprise entre 1.1 et 1.3 (sans unités) [36].

- Pour les solides avec de grands gaps (LiF par exemple), cette valeur est comprise entre 1.4 et 1.7 (sans unité) [36].

II.1.3.7. La self –Consistance dans les calculs de la DFT

La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Fig.II.1.3**. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{ent} pour diagonaliser l'équation séculaire : $(H - \varepsilon iS) = 0$, ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{sort} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{ent} et ρ_{sort} de la manière suivante :

$$\rho_{\text{ent}}^{i=1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{ent}}^i + \alpha\rho_{\text{sort}}^i \quad (37)$$

i représente la i^{eme} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

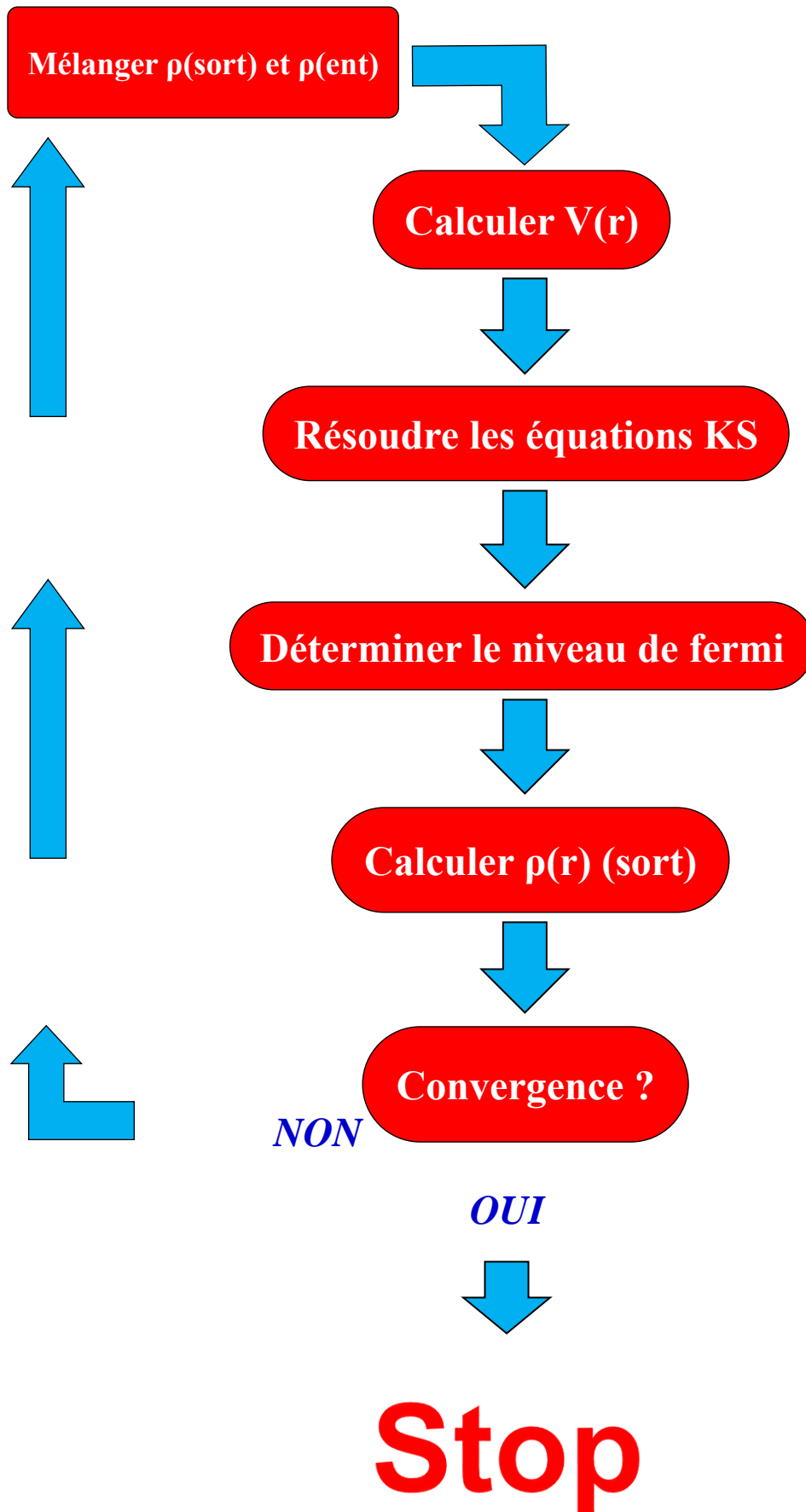


Fig.II.1.3. Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle.

II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

II.2.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant 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-principes*, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* et basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [39, 40], utilisables, par exemple, pour les bandes *d* des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [40, 41] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère *s-p* des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [42] et la méthode de la fonction de *Green* de *Korringa, Kohn et Rostoker* (KKR) [43, 44] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [45] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales *Muffin-Tin* linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.2.2. La méthode APW

Slater expose la méthode des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) dans son article [50]. 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 *Muffin-Tin* de rayon R_α .

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 *Muffin-Tin* et ondes planes dans la région interstitielle (**Fig.II.2.1**).

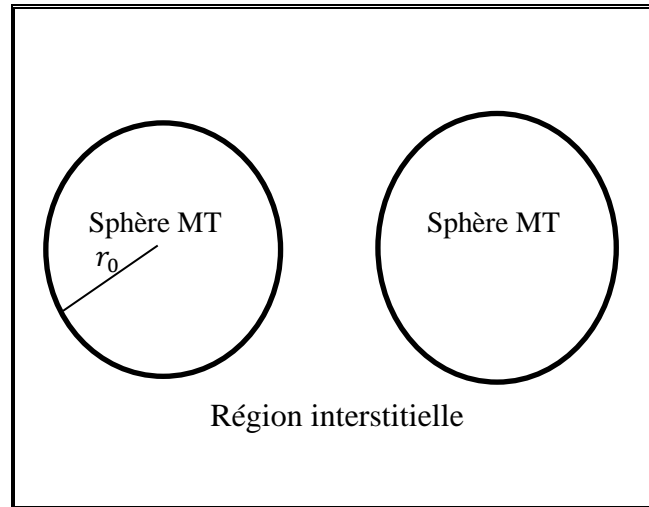


Fig.II.2.1. Répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

La fonction d'onde $R(r)$ est alors de la forme :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (38)$$

Où : $\left\{ \begin{array}{l} R_\alpha : \text{représente le rayon de la sphère } \textit{Muffin-Tin}. \\ \Omega : \text{est le volume de la cellule.} \\ A_{lm} : \text{sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques } Y_{lm}. \end{array} \right.$

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (39)$$

Avec : $\left\{ \begin{array}{l} V(r) : \text{représente le potentiel } \textit{Muffin-Tin}. \\ E_l : \text{représente l'énergie de linéarisation.} \end{array} \right.$

Les fonctions radiales définies par (51) sont orthogonales à tout état de cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [53] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r.U_2}{dr^2} \quad (40)$$

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

Le recouvrement construit en utilisant l'équation (52) et en l'intégrant par parties. *Slater* justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Psi(r)$ à la surface de la sphère *Muffin-Tin*, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après un calcul algébrique, nous obtenons :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (41)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_1 sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_1 . En conséquence, l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (53). En effet, suivant la valeur du paramètre E_1 , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère *Muffin-Tin*, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport à celles d'onde plane. Afin de

surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [46] et par *Andersen* [45]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.2.3. La méthode LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW : Linearised Augmented Plane Wave*), développée par *Andersen* [45], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par *Slater* [42-47] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de *Loucks* [48]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de *Poisson* [49] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère *Muffin-Tin* (MT), développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{i.k.r} & \text{à l'extérieure la sphère} \end{cases} \quad (42)$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW (Full-Potential LAPW).

II.2.4. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (52) et la fonction $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (43)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère *Muffin-Tin*, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (44)$$

Sachant que les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_1 et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. À l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_1 diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction U_1 peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_1 et de l'énergie E_1 .

$$U_l(E, r) = U_l(E_1, r) + (E - E_1) \dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_1)^2] \quad (45)$$

Où : $O[(E - E_1)^2]$: représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *Muffin-Tin*. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_1)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_1)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_1 , 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_1 est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_1 sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère *Muffin-Tin* ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW. *Takeda* et *Kubler* [50] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle les N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée.

On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{11} proche de E_{12} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. *Singh* [51] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *Cut-off* des ondes planes.

II.2.5. Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de **Fig.II.2.2**.

La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de *Fourier* [52, 53].

Mattheiss [54] a utilisé la formule de *Wigner* [55] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (46)$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

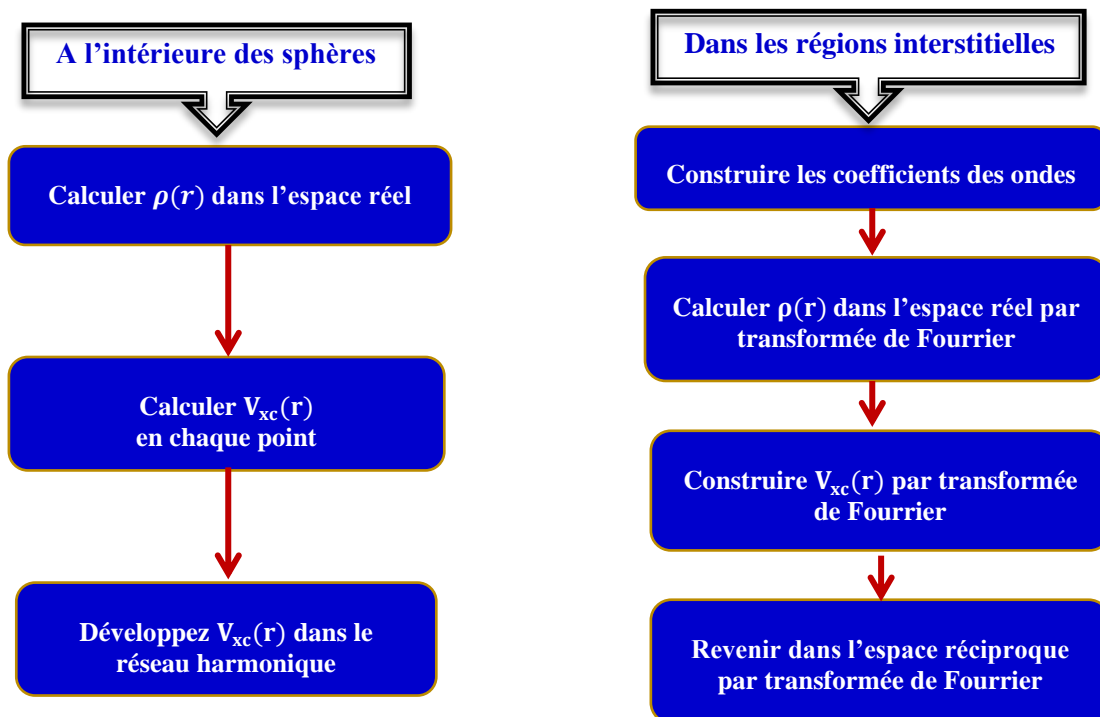


Fig.II.2.2. Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

II.2.6. Traitement des effets de spin-orbite

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bande et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit :

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_G^\sigma | H^{so} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle \\ &= \sum_{lm'l'm} \left[A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G) \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right. \\ &+ \left. A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right] \end{aligned} \quad (47)$$

$$\text{Soit } \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\delta_{ll'}(\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{\sigma'}) \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (48)$$

Où \int $\left\{ \begin{array}{l} P_l : \text{est la partie la plus importante de la fonction radiale } U_l \\ V : \text{est la partie sphérique du potentiel.} \end{array} \right.$

II.2.7. Amélioration de la méthode FP-LAPW

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [35]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible, et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [56, 57] et les éléments des métaux de transition [58, 59]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : L'usage des fenêtres d'énergie multiple et l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.2.8. Le code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN qui représente un ensemble de programmes élaborés par *Blaha, Schwarz* et leurs collaborateurs [60]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [61], les minéraux [62], les surfaces des métaux de transition [63], les oxydes non ferromagnétiques [64], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [65]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [66], qui a été par la suite amélioré pour

donner le WIEN2k [67]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans **Fig.II.2.3**.

Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

II.2.8.1. L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de *Brillouin*...etc.

Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : Un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de *Brillouin*.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.2.8.2. Calcul auto-cohérent (self-consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

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

LAPW2 : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : Effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II.2.8.3. Détermination des propriétés de l'état fondamental

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées. Mais pour arriver à mieux décrire ces propriétés physiques, plusieurs modifications sont nécessaires à chaque fois qu'un problème se présente, ou bien un résultat est n'est satisfaisant qualitativement, mais *Peter Blaha* est toujours là pour résoudre le problème en proposant de nouvelles approximations ou bien des modifications sur les approches déjà utilisées. Ces dernières années le code Wien2K a subi diverses modifications, la dernière » version est celle de 2018.

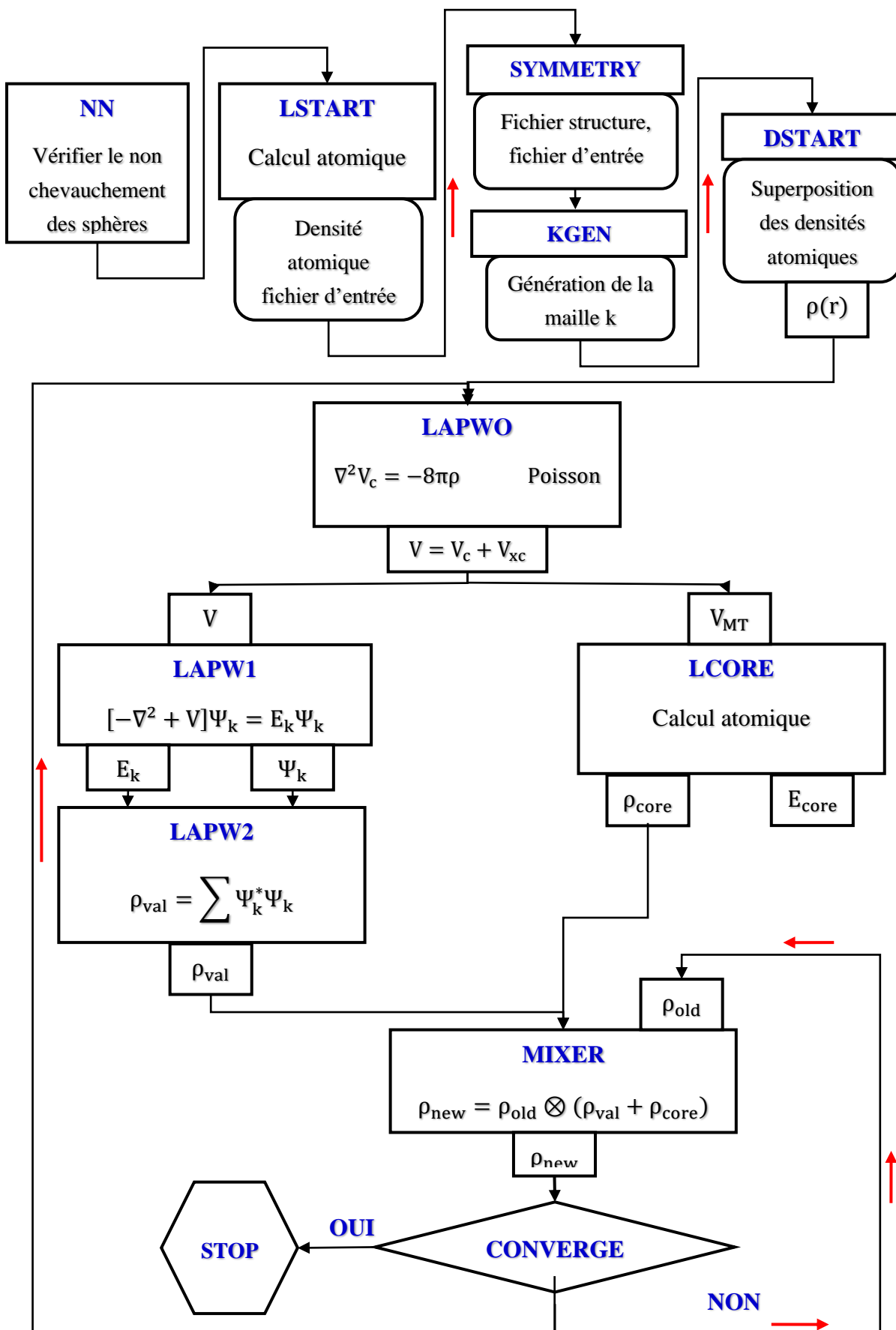


Fig.II.2.3. L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)

Références bibliographiques

- [1] B. Eberhard, K. U. Gross and Reiner M. Dreizler, *Density Functional Theory*, Springer, (1995).
- [2] X. Blase, *DFT – Les fondements*, Ecole SEMAT, (2000).
- [3] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 84, 457 (1927).
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24, 89 (1928).
- [5] V. Fock, *Z. Phy. Rev.* 61, 126 (1930).
- [6] S. Cottenier, “Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction”, (2nd edition) (2013).
- [7] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23, 542 (1927).
- [8] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, 1133 (1965).
- [10] Site web: http://www-fourier.ujf-grenoble.fr/~faure/enseignement/meca_q/cours_chap5.pdf.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [12] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett. B* 23, 5048 (1980).
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [16] K. Burke, J. P. Perdew and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, 109, 3760 (1998).
- [17] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54, 16533 (1996).
- [18] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 43, 6671 (1992).
- [19] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [20] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [21] J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, *Academie Verlag*, Berlin, 11 (1991).
- [22] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams and J. Kubler, *Phys. Rev. B* 30, 4734 (1984).
- [23] N. J. Mosey and E. A. Carter, *Phys. Rev. B* 76, 155123 (2007).
- [24] S. Massidda, A. Continenza, M. Posternak and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 55, 13502 (1997).
- [25] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* 74, 3224 (1995).
- [26] A. Svane and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1151 (1990).
- [27] C. Calandra and F. Manghi, *Phys. Rev. B* 50, 2074(1994).
- [28] T. Bredow and A. R. Gerson, *Phys. Rev. B* 61, 5194 (2000).
- [29] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan and A. I. Liechtenstein, *J. Phys. Cond. Matt.* 9, 767 (1997).
- [30] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57, 1505 (1998).
- [31] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* 52, 5467 (1995).
- [32] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* 56, 4900 (1997).
- [33] N. J. Mosey, P. Liao and E. A. Carter, *J. Chem. Phys.* 129, 014103 (2008).
- [34] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel and J. Hafner, *Phys. Rev. B* 69, 165107 (2004).

- [35] A. Rohrbach, J. Hafner and G. Kresse, *Phys. Rev. B* 70, 125426 (2004).
- [36] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009)
- [37] J. P. Perdew and K. Burke, *Int. J. Quantum Chem.* 57, 309 (1996).
- [38] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [39] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555 (1928).
- [40] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », 2, 8 (1965).
- [41] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [42] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [43] J. Koringa, *Physica*, 13, 392 (1947).
- [44] F. S. Ham and B. Segall, *Phys. Rev.*, 124, 1786 (1961).
- [45] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [46] D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [47] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry*, 1, 35 (1964).
- [48] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [49] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 24, 864 (1981).
- [50] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [51] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [52] R. C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* 17, 93 (1969).
- [53] A. D. McLaren, *Math. Comp.* 17, 361 (1963).
- [54] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33, 823 (1986).
- [55] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1002 (1934).
- [56] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [57] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [58] P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 46, 1321 (1992).
- [59] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992).
- [60] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University, Vienna, (1993).
- [61] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [62] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist*, 81, 545 (1996).
- [63] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [64] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlägl and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038 (1998).
- [65] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [66] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, *WIEN97*, Technical University, Vienna, (1997).
- [67] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k*, K. Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, 3, 9501031 (2001).

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1. Etude des composés $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$ et Cs_2GeVI_6

III.1.1. Introduction

Ce mémoire présente une étude détaillée des trois nouvelles doubles pérovskites halogénées Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) **Fig.III.1** que nous avons conçue selon le protocole suivant :

1. La détermination des propriétés structurales de nos matériaux Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) en optimisant leurs paramètres du réseau dans le but d'atteindre leurs états fondamentaux.
2. L'étude des propriétés magnétiques de nos 3 composés à travers le calcul des moments magnétiques qui est un indicateur très important sur le magnétisme dans nos matériaux.
3. L'étude des propriétés électroniques de nos 3 doubles pérovskites via la structure de bandes d'énergie et la densité d'états électroniques.

Tous ces calculs ont été effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique *ab-initio* **WIEN2k** (0 °K, 0 Gpa) [1] qui est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total FP-(L)APW+*lo*.

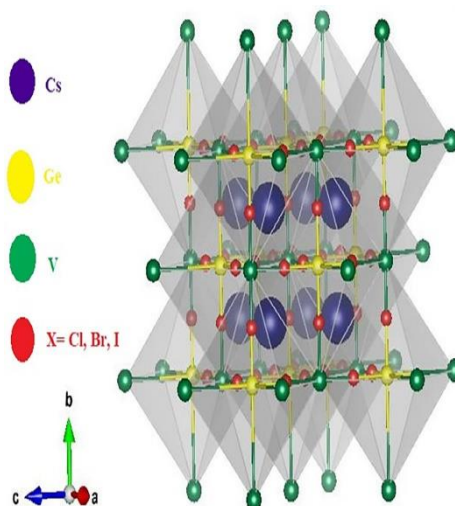


Fig.III.1. La structure cristalline des composés $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$ et Cs_2GeVI_6

III.1.2. Détails de calcul

Tout au long de ce travail, les calculs ont été effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique *ab-initio* **WIEN2k** [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de la méthode FP-(L) APW+*lo*

[2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité au début avec l'approximation du gradient généralisé GGA implémentée par *Perdew, Berke et Erenzehop* [3] pour optimiser les structures cristallines, étudier les structures électroniques, le magnétisme et les propriétés optiques. Il est bien connu que l'approximation GGA sous-estime les gaps d'énergie [4].

Dans la méthode FP-(L)APW+*lo*, la cellule unitaire est divisée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (*Muffin-tin* sphères) de rayon R_{MT} et (ii) la région interstitielle.

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaisons harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères *Muffin-tin* avec un *cutoff* (rayon de coupure) $l_{max}=10$, et en série de *Fourier* dans la région interstitielle avec un *cutoff* (rayon de coupure) $R_{mt}^{min} * K_{max}$ où R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère *MT*, K_{max} est le *cutoff* du vecteur d'onde pour les ondes planes.

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul :

❖ **Les rayons *Muffin-Tin* (R_{MT})** sont donnés en unité atomique (*u.a*). Les valeurs de R_{mt}^{min} que nous avons utilisées représentent un bon choix pour notre calcul, ce choix est basé sur deux critères :

- 1- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (*Muffin-Tin*).
- 2- Eviter le chevauchement des sphères (*Muffin-Tin*).

❖ **Le paramètre de coupure $RK_{max} = R_{mt}^{min} * K_{max}$** où R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère *MT* et K_{max} étant la norme de plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonction propres.

❖ G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge.

❖ K est le nombre de points considérés dans la zone irréductible de *Brillouin* (*ZIB*).

Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale E_{tot} de nos composés Cs_2GeVCl_6 , Cs_2GeVBr_6 et Cs_2GeVI_6 en fonction :

➤ Du **paramètre de coupure $R_{mt}^{min} * K_{max}$** noté aussi RK_{max} , ce dernier représente le plus grand vecteur des K_n dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\varphi_I^{K_n} = \sum_{K_n}^{K_{max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} C K_n e^{K_n} \cdot r \quad (1.1)$$

Avec : $K_n = G_n + K$, où G_n sont des vecteurs du réseau de point K utilisés pour l'intégration dans la zone de *Brillouin*.

Les solutions aux équations de *Kohn-Sham* sont développées dans cet ensemble combiné de la base à la FP-LAPW selon la méthode variationnelle linéaire.

➤ Du **nombre de k points** ou point spéciaux K utilisés pour l'intégration dans la zone de *Brillouin*. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrales nécessaires au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale...). Les équations de *Kohn-Sham* sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux K discrets dans la zone de *Brillouin*. Le choix des points K doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde.

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre ($R_{mt}^{min} * K_{max}$) et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe la valeur de ($R_{mt}^{min} * K_{max}$) et on varie les valeurs du nombre de points k , pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale. L'ensemble des paramètres utilisés dans nos calculs sont rassemblés dans le **tableau III.1**

Il faut rappeler que la densité d'état a été calculée avec une grille de 10x10x10 points k en utilisant la méthode du tétraèdre linéaire [5] avec les corrections *Blöchl* [6].

Dans ce travail, nous avons traité les états électroniques des atomes Cs(6s¹), Ge (3d¹⁰ 4s² 4p²), V (3d³ 4s²), Cl (3s² 3p⁴), Br (4s² 3d¹⁰ 4p⁵) et I (4d¹⁰ 5s² 5p⁵) comme étant des configurations des états de valence.

Tableau III.1. Les différents paramètres d'entrée inclus dans le calcul des propriétés structurales pour les composés Cs₂GeVX₆ (X = Cl, Br, I)

Composés	R_{mt}	$R_{mt}^{min} * K_{max}$	k points	G_{max}	l_{max}
Cs ₂ GeVX ₆ (X = Cl, Br, I)	Cs ₂ : 2.00 Ge: 1.80 V: 1.70 CL ₆ : 1.60 Br ₆ : 1.75 I ₆ : 1.75	7	1000 (10x10x10)	12	10

III.1.3. Les propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales du matériau concerné. La connaissance de ces informations (paramètres d'équilibres) nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, magnétiques, etc...).

Notre travail consistait au début à étudier les propriétés structurales des 3 composés $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$ et Cs_2GeVI_6 dans deux configurations différentes : Non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

III.1.3.1. Structure cristallographique de $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$ et Cs_2GeVI_6

La structure cubique de groupe d'espace Fm-3m des composés doubles pérovskites $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$ et Cs_2GeVI_6 , est illustré par **Fig.III.2**.

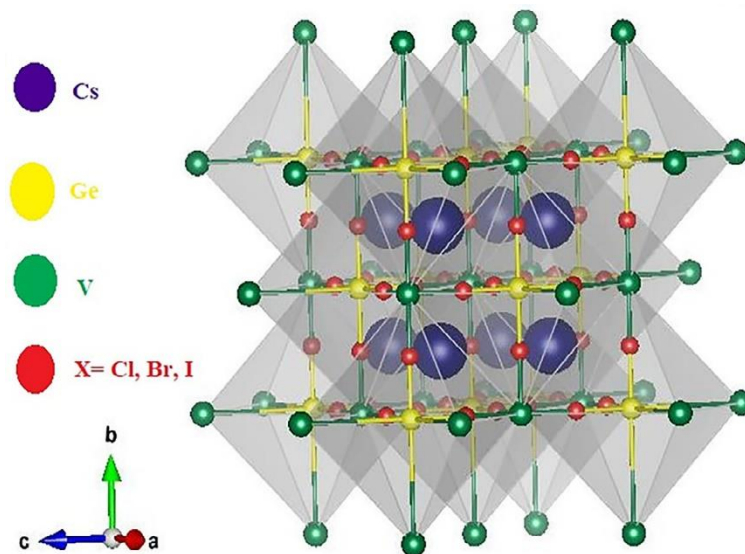


Fig.III.2. La structure cubique (Fm-3m) des composés $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$ et Cs_2GeVI_6

Les trois nouvelles doubles pérovskites halogénées Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) étudiées ici cristallisent dans la structure cubique à faces centrées et possèdent le groupe spatial Fm-3m [7] avec les positions de Wyckoff de, Cs en 8c à $(0,25,0,25, 0,25)$; Ge en 4b à $(0, 0, 0)$; V en 4a à $(0,5, 0,5, 0,5)$, et X en 24e à $(0,24, 0, 0)$. De plus, la structure cubique stable de la structure en couches de Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) est confirmée par le facteur de tolérance. Enfin la constante du réseau utilisée dans les calculs est : $a = 10.49 \text{ \AA}$ [7].

III.1.3.2. Propriétés structurales à l'équilibre des composés Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

La compréhension profonde de la structure électronique des nouvelles doubles pérovskites halogénées Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique qui est le siège du déplacement des porteurs de charge ; en d'autres termes, connaître la manière avec laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment-là, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'une importance capitale pour les calculs afin de prédire et comprendre ces systèmes de point de vue microscopique.

Un calcul self-consistent de l'énergie totale est effectué pour plusieurs valeurs des paramètres du réseau, pris au voisinage de la valeur expérimentale, en utilisant le code WIEN2k [1]. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de *Murnaghan* [8] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (1.2)$$

Avec :

- E_0 et V_0 étant l'énergie et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.
- B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

Les constantes du réseau a , b et c correspondant à l'état fondamental sont déduites à partir du minimum de la courbe E_{totale} .

Le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}. \quad (1.3)$$

III.1.3.3. Propriétés structurales à l'équilibre pour les Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Le tableau III.2 rassemble les paramètres d'équilibre tels que la constante du réseau a , le volume V , le module de compressibilité B et sa dérivé B' ; calculés en utilisant l'approche GGA pour la structure doubles pérovskites halogénées Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), et qui sont comparés à d'autres valeurs théoriques obtenues par d'autres travaux de recherche.

Ce tableau montre bien que nos résultats sont en bon accord avec d'autres travaux obtenus à l'aide des différentes approches.

La structure ferromagnétique (FM) a été prise comme référence pour son énergie totale la plus basse pour les 3 composés Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (Fig.III.3, Fig.III.4 et Fig.III.5).

Tableau III.2. Paramètres de réseau optimisés à l'aide de l'approche GGA pour les 3 composés Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) en comparaison avec d'autres travaux.

Composé		ConFig.	a (Å)	B(Gpa)	B'	Vol (Å ³)	E ₀ (eV)
Cs ₂ GeVCl ₆	GGA	NM	10.4555	29.0615	4.3841	1928.2967	-582280.17026
	GGA	FM	10.5343	27.6150	4.5290	1972.2173	-582282.19321
	Résultats théoriques	NM	10.48 [7]	28.77	4.57	-	-582036.48
		FM	10.55 [7]	28.04	4.69	-	-582038.52
Cs ₂ GeVBr ₆	GGA	NM	11.0178	23.8205	4.5593	2256.4555	-932510.21133
	GGA	FM	11.1001	23.0016	4.3954	2307.3748	-932512.18249
	Résultats théoriques	NM	11.04 [7]	28.77	4.57	-	-932123.46
		FM	11.11 [7]	28.04	4.69	-	-932121.56
Cs ₂ GeVI ₆	GGA	NM	11.9166	17.9074	4.2349	2854.9311	-1669239.6475
	GGA	FM	11.8222	18.3585	4.2890	2787.5841	-1669237.7419
	Résultats théoriques	NM	11.83 [7]	28.77	4.57	-	-1668544.56
		FM	11.92 [7]	28.04	4.69	-	-1668546.46

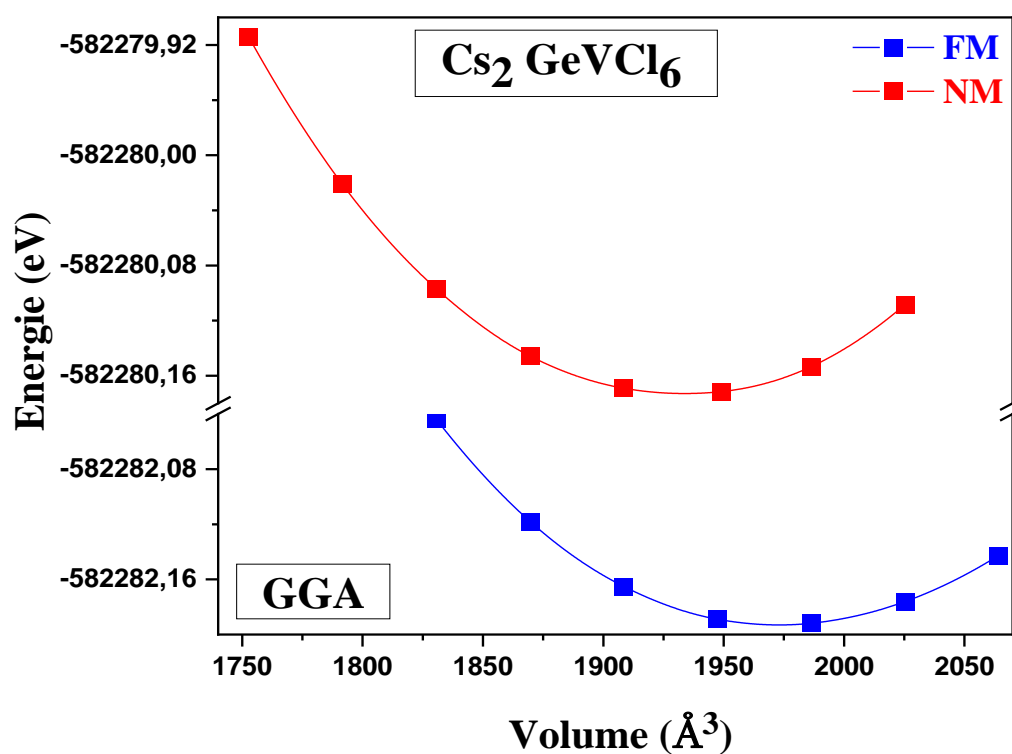


Fig.III.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la double pérovskite $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$

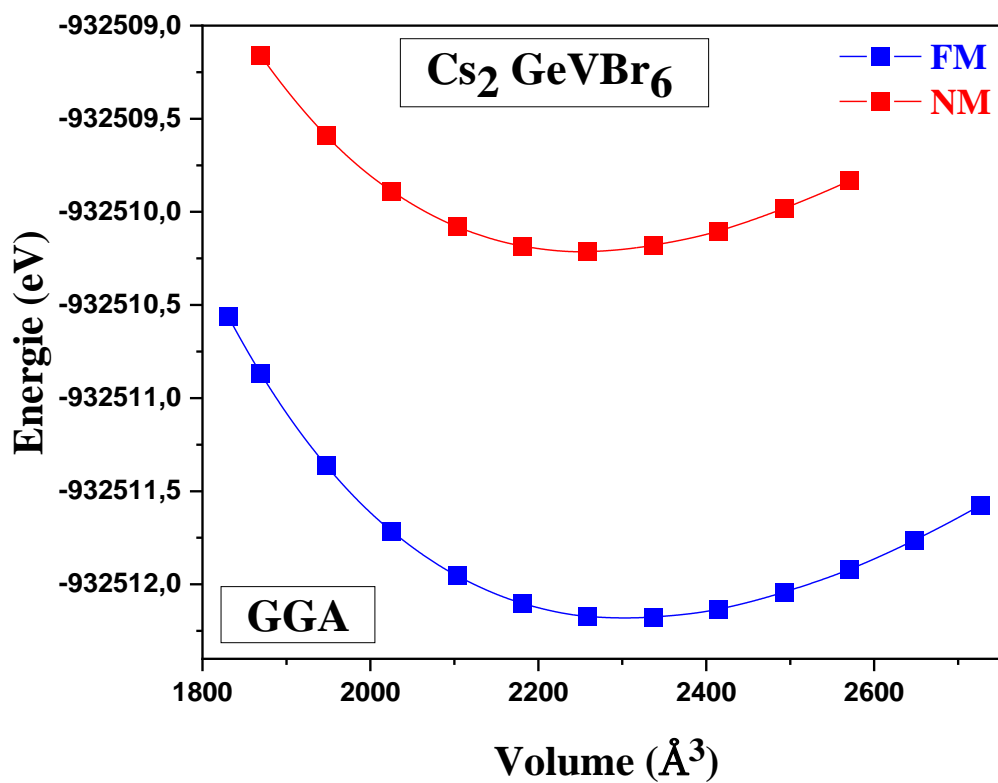


Fig.III.4. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la double pérovskite $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$

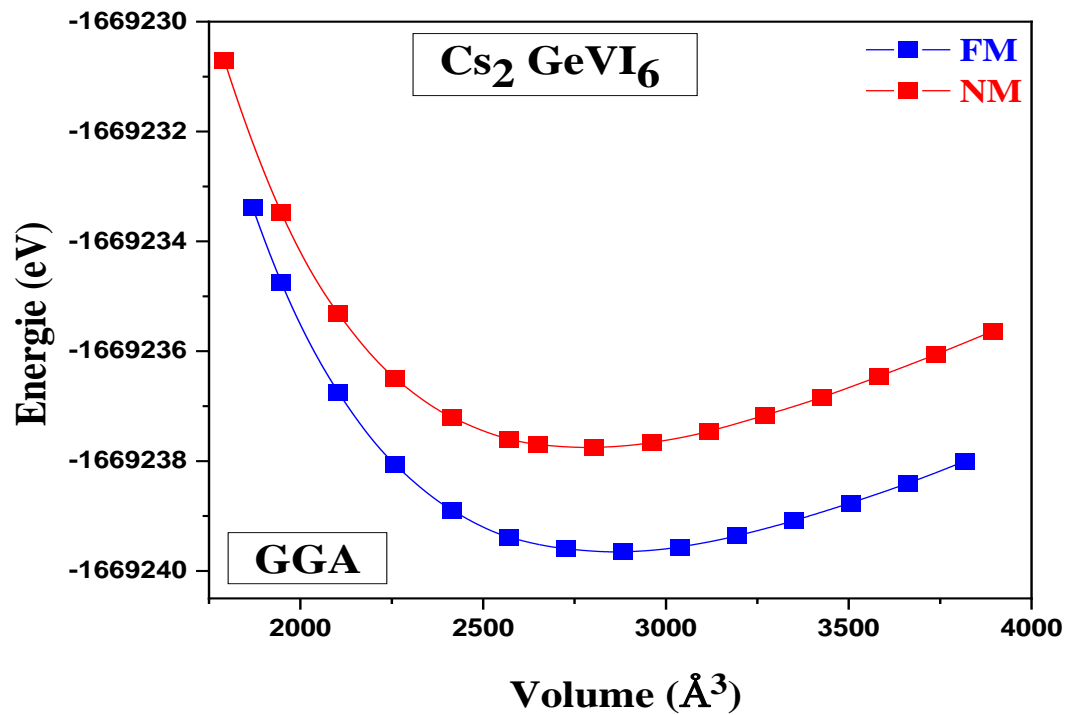


Fig.III.5. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la double pérovskite Cs_2GeVI_6

III.1.4. Les propriétés magnétiques des composés Cs_2GeVX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Les propriétés magnétiques nous renseignent spécialement sur le taux du magnétisme dans un matériau par rapport à un autre à travers le calcul du moment magnétique qui est un indicateur très important sur le magnétisme.

Le **tableaux III.3** montre l'effet du spin sur le moment magnétique en magnéton-Bohr, respectivement des composés $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$ et Cs_2GeVI_6 . Ce tableau affiche les valeurs des moments magnétiques de spin calculés pour les atomes Cs ($\mu\text{-Cs}$), Ge ($\mu\text{-Ge}$), V ($\mu\text{-V}$), Cl ($\mu\text{-Cl}$), Br ($\mu\text{-Br}$) et I ($\mu\text{-I}$) pour la région interstitielle ($\mu\text{-interst}$) et pour la cellule ($\mu\text{-Cell}$) respectivement par rapport au potentiel d'échange et de corrélation.

Tableau III.3. Résultats des moments magnétiques (en magnéton de Bohr, μ_B) des composés $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$ et Cs_2GeVI_6 , en utilisant l'approximation GGA.

	$\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$		$\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$		Cs_2GeVI_6	
Moments Magnétiques (μ_B)	μ Cs	-0.00045	μ Cs	-0.00024	μ Cs	0.00006
	μ Ge	-0.01379	μ Ge	-0.01515	μ Ge	-0.01587
	μ V	2.14019	μ V	2.14136	μ V	2.13887
	μ Cl	-0.00463	μ Br	-0.00743	μ I	-0.00532
	μ interstitiel	0.88831	μ interstitiel	0.92058	μ interstitiel	0.91004
	μ Cell	2.98603	μ Cell	3.00271	μ Cell	3.00121

Nous avons examiné en détails les propriétés magnétiques des composés $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$ et Cs_2GeVI_6 , en utilisant l'approximation **GGA**. On peut dès lors noter que la valeur du moment magnétique total du Cs_2GeVI_6 est sensiblement plus grande à celle obtenue par $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$ et légèrement plus petite à celle obtenue par $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$, cela est dû essentiellement à l'élément magnétique V (Vanadium). Le reste des éléments en l'occurrence Cs, Ge, V, Br, Cl et I n'ont pas une grande influence sur le magnétisme de ces 3 doubles pérovskites.

III.1.5. Propriétés électroniques des composés Cs_2GeVX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Les propriétés électroniques d'un matériau nous renseignent parfaitement sur le comportement des matériaux (métallique, semi-conducteur ou isolant), sur leurs états électroniques (s, p, d ou f) et enfin sur la nature des liaisons chimiques entre les atomes de ces matériaux. Ces propriétés comprennent les structures de bandes d'énergie, les densités d'états électroniques ainsi que les densités de charge électronique et de spin.

Ces propriétés peuvent nous ouvrir de nouvelles issues pour des applications technologiques très avancées qui peuvent être très utiles pour l'industrie.

III.1.5.1. La structure de bande

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. D'une façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Pour mieux visualiser l'effet du spin sur les structures électroniques des composés halides Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl, Br, I}$), nous avons calculé leurs structures de bandes d'énergie dépendant du spin dans l'intervalle (-7 eV à 7 eV) en utilisant l'approche GGA.

Les diagrammes des structures de bandes de ces composés halides le long de certaines lignes de haute symétrie de la zone cubique de *Brillouin* sont représentés respectivement par **Fig.III.6 (a et b)**, **Fig.III.7 (c et d)** et **Fig.III.8 (e et f)** où le zéro énergétique du diagramme de structure de bande a été pris au niveau de *Fermi*.

L'approche GGA montre via les 3 figures ci-dessous représentant les 3 composés Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl, Br, I}$), que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence indiquent un gap direct de valeurs respectives 2.88 eV, 2.71 eV, 2.25 eV pour le *spin-dn* et 0.94 eV, 0.79 eV, 0.63 eV pour le *spin-dup* ; au point **L** de la zone de *Brillouin* des 3 composés $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$ et Cs_2GeVI_6 . Ces résultats réunis dans le **tableaux III.4**, ont confirmé la nature semiconductrice de nos matériaux [7].

On constate aussi que la valeur du gap diminue avec la diminution de l'électronégativité des ions X, c'est-à-dire de Cl à Br à I. Ce phénomène n'est pas nouveau puisqu'il y a une similitude observée dans d'autres halogénures pérovskites hybrides organiques ou inorganiques. [9,10].

Tableau III.4. Valeurs des gaps (eV) des composés Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl, Br, I}$) obtenus en utilisant la GGA

	Approximation	$\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$		$\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$		Cs_2GeVI_6	
		Spin-up	Spin-dn	Spin-up	Spin-dn	Spin-up	Spin-dn
Band-Gap(eV)	(GGA)	0.94	2.88	0.79	2.71	0.63	2.25
Autres résultats	(GGA)	0.93[6]	2.89[6]	0.78[6]	2.67[6]	0.63[6]	2.20[6]

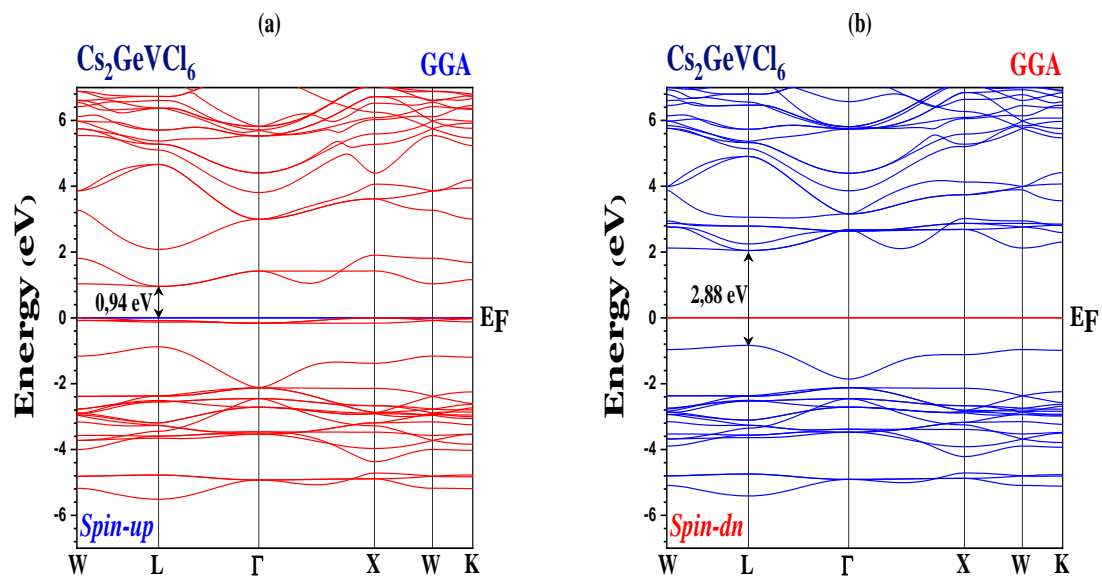


Fig.III.6. Structures de bande d'énergie de la double pérovskite $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$ calculées avec GGA (a) *spin-up* et (b) *spin-dn*

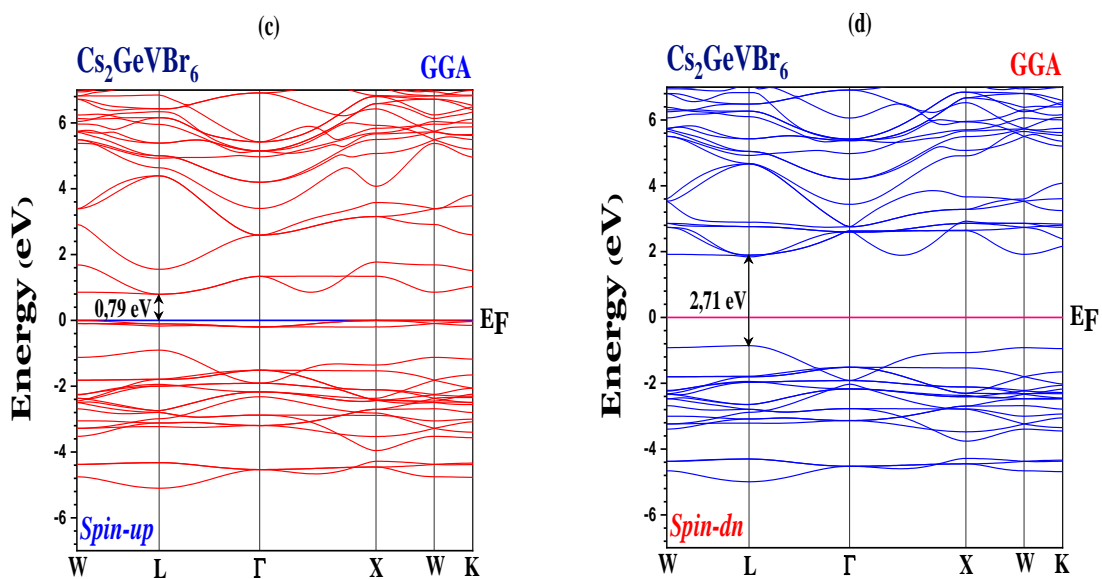


Fig.III.7. Structures de bande d'énergie de la double pérovskite $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$ calculées avec GGA (c) *spin-up* et (d) *spin-dn*

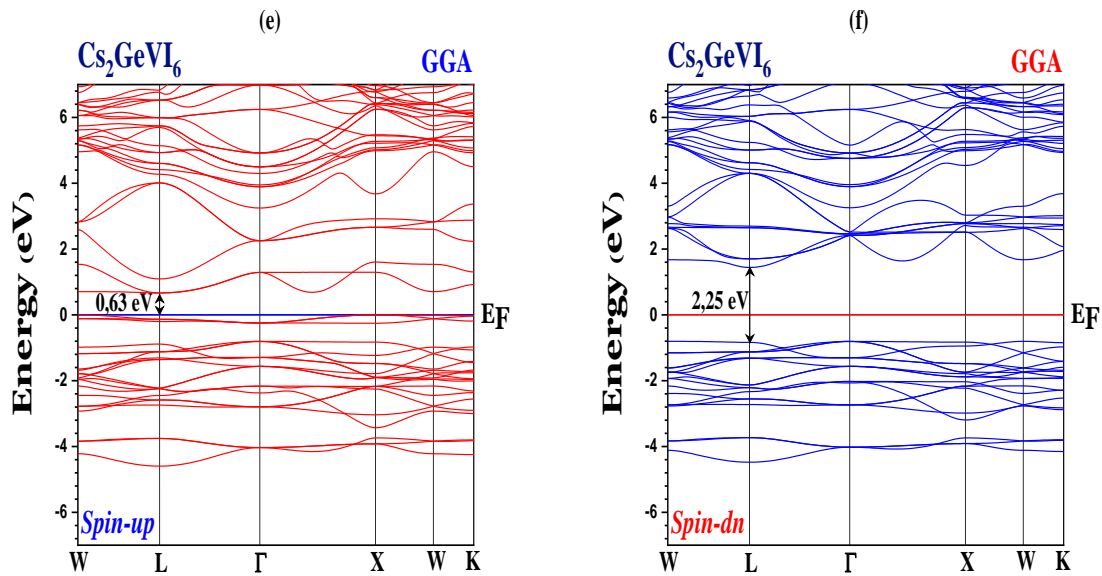


Fig.III.8. Structures de bande d'énergie de la double pérovskite Cs_2GeVI_6 calculées avec GGA

(e) *spin-up* et (f) *spin-dn*

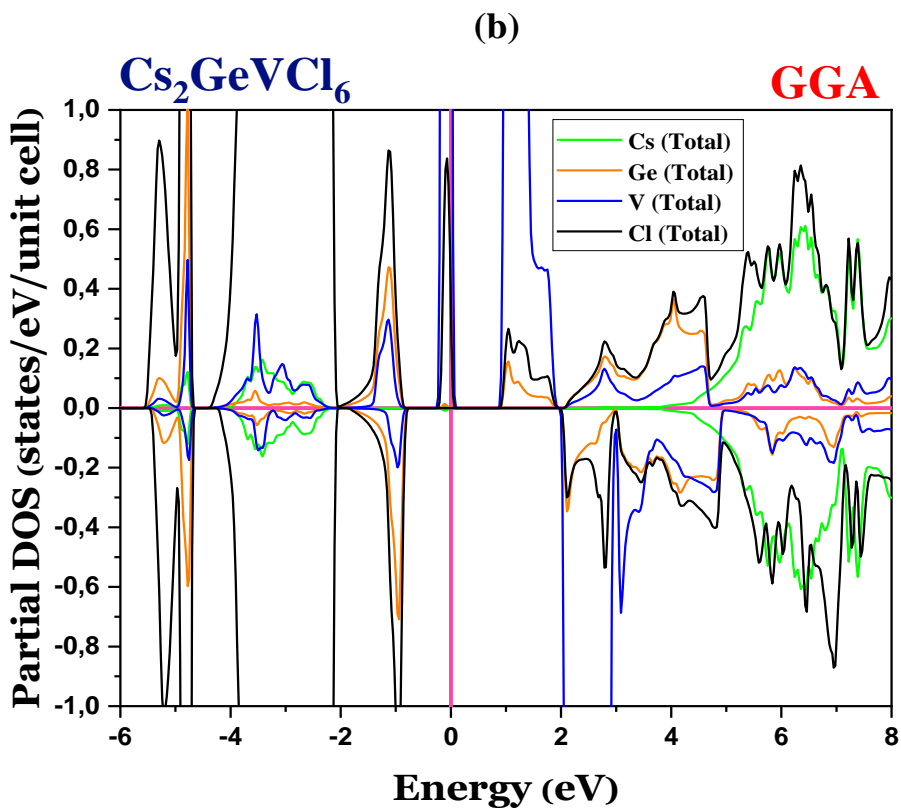
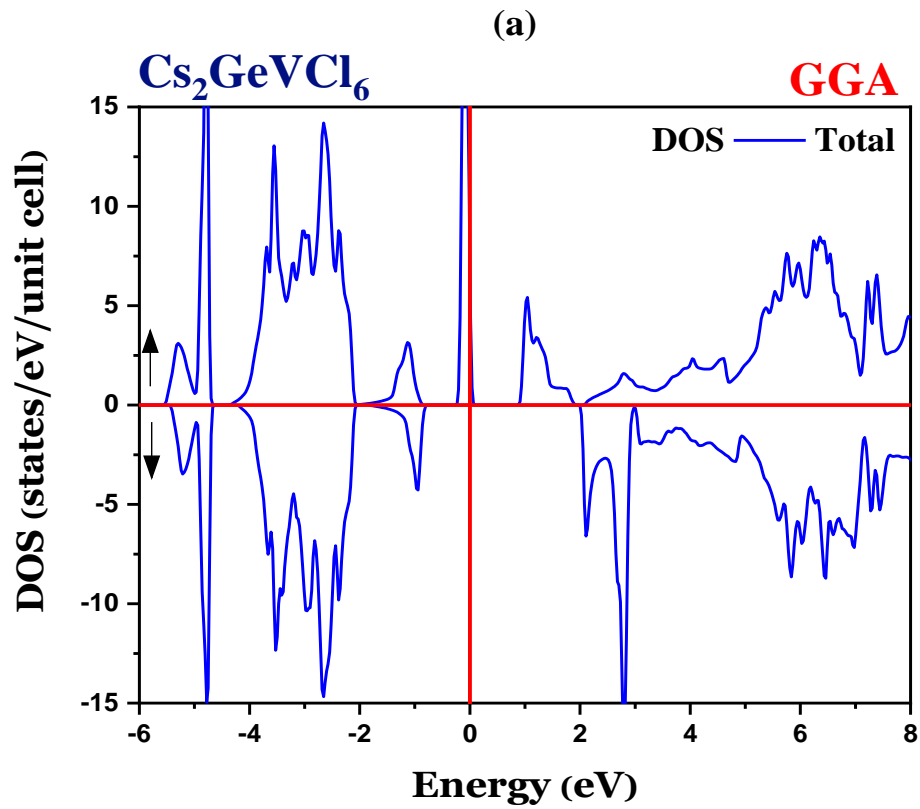
III.1.5.2. La densité d'états électroniques

Les **figures (III.9. (a,b et c), III.10. (d,e et f) et III.11. (g,h et i))**, présentent les densités d'états totale et partielle (DOS) des doubles pérovskites $\text{Cs}_2\text{GeVCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{GeVBr}_6$ et Cs_2GeVI_6 calculées avec **GGA**.

Pour ces doubles pérovskites, la contribution maximale dans la bande de valence supérieure émane des atomes halogènes (Cl, Br ou I) tandis que la bande de conduction est dominée par les atomes du vanadium V.

Si l'atome Ge a bien contribué dans toute la bande de conduction et dans la bande de valence inférieure, ce n'est pas le cas pour l'atome Cs dont la contribution est mitigée.

Les états *d* sont complètement vides et entrent dans la bande de conduction donnant lieu à un comportement semiconducteur dans le canal *spin up*. Cependant, dans le canal *spin dn* tous les états *d* sont vides et forment le minimum de la bande de conduction, tandis que les états *Cl-p* forment la bande de valence. Cela révèle la nature semiconductrice de ces alliages dans le canal *spin dn*.



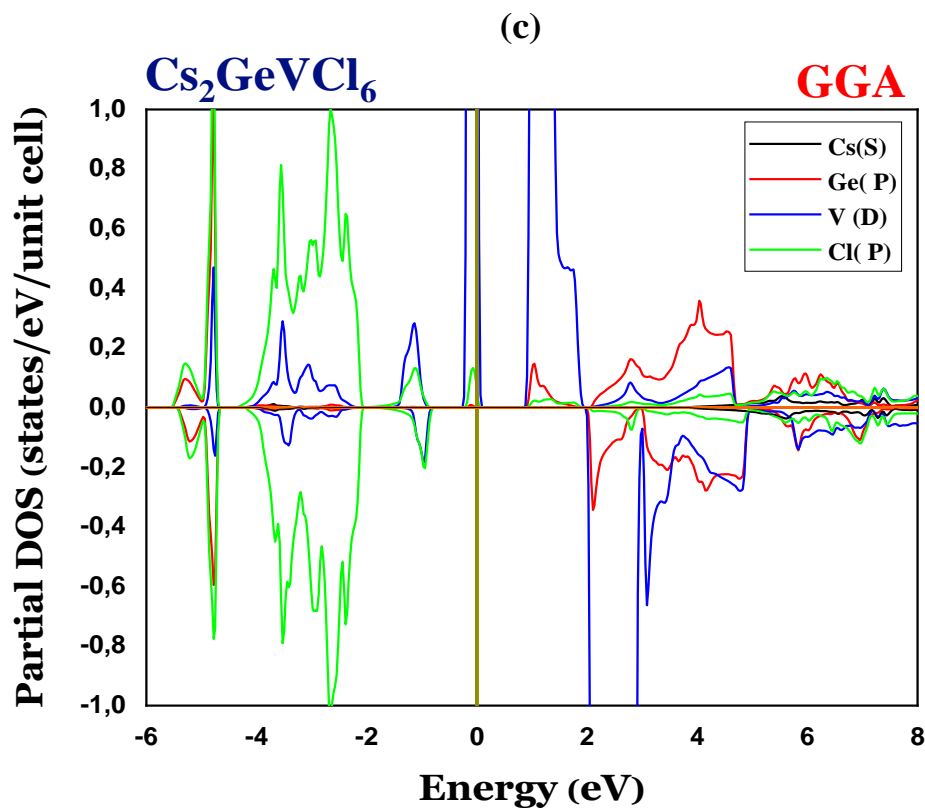
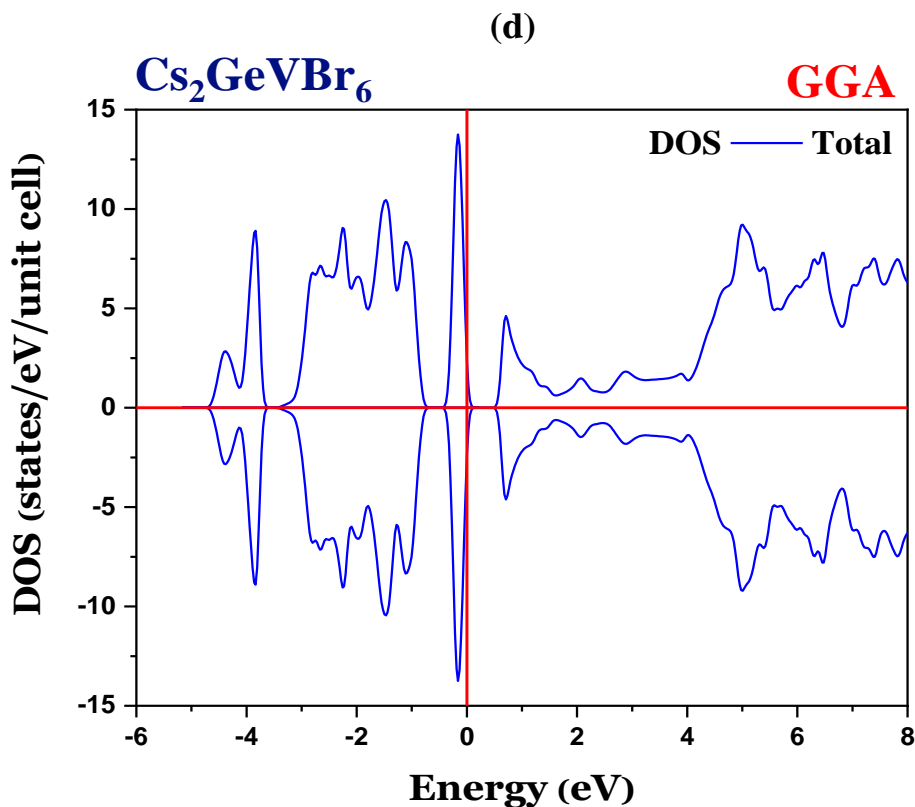


Fig.III.9. La densité d'états électroniques de la double pérovskite Cs₂GeVCl₆ calculées avec GGA
 (a) totale, (b) partielle, (c) états : Cs-*s*, Ge-*p*, V-*d* et Cl-*p*.



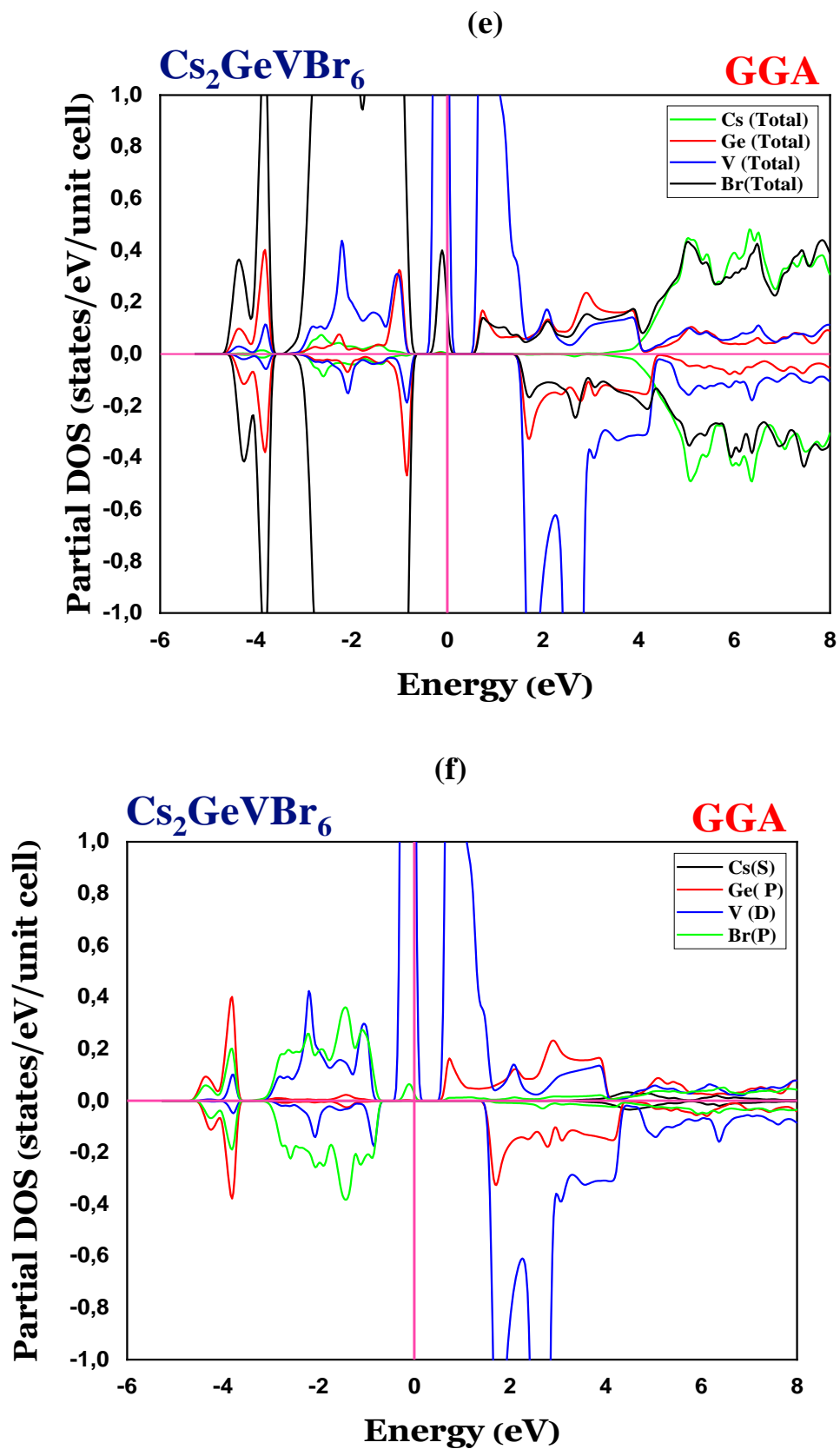
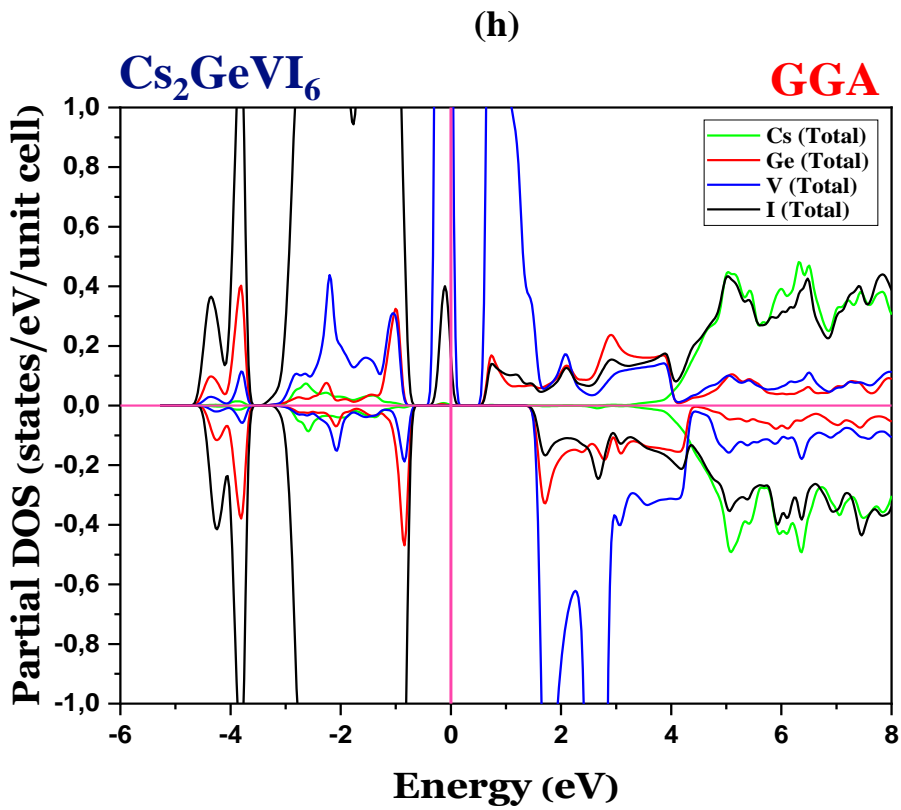
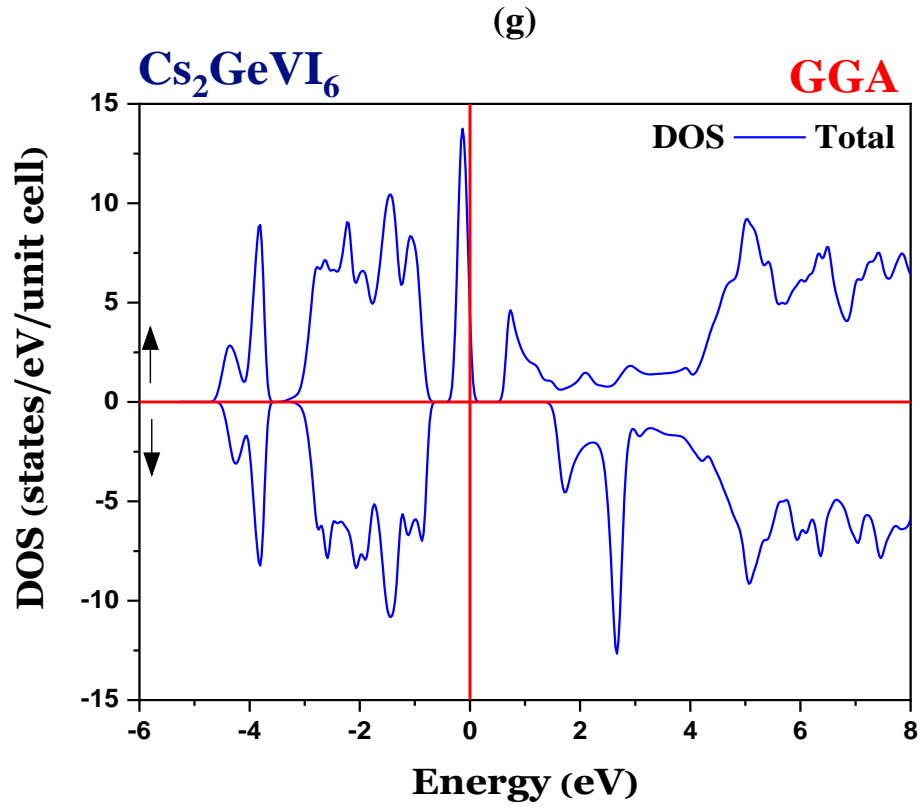


Fig.III.10. La densité d'états électroniques de la double pérovskite Cs₂GeVBr₆ calculées avec GGA

(d) totale, (e) partielle, (f) états : Cs-s, Ge-p, V-d et Br-p.



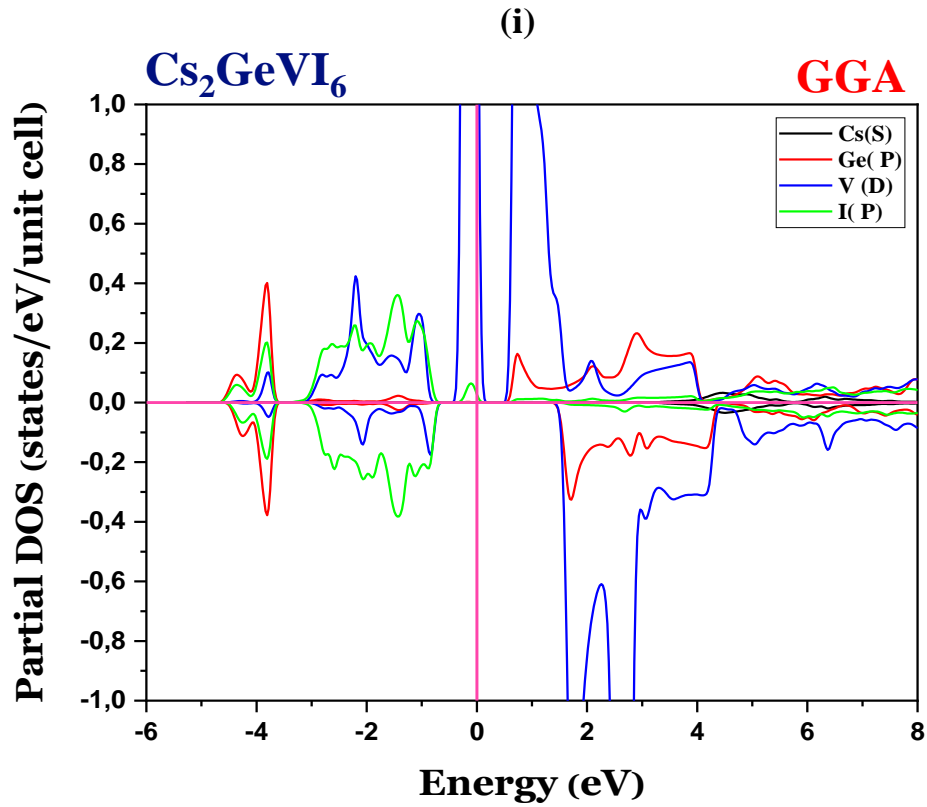


Fig.III.11. La densité d'états électroniques de la double pérovskite Cs₂GeVI₆ calculées avec GGA
(g) totale, (h) partielle, (i) états : Cs-*s*, Ge-*p*, V-*d* et I-*p*.

Références bibliographiques

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, G. K. H. Madsen, personal communication (2017).
- [2] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [4] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [5] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16, 1748 (1977) and *IUCr, Acta Crystallogr. Sect. A* 32, 751 (1976).
- [6] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49, 16223 (1994).
- [7] Nabi M, Gupta DC. Small-band gap halide double perovskite for optoelectronic properties. *Int J Energy Res.* 2020.
- [8] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30, 244 (1944).
- [9] Tao SX, Cao X, Bobbert PA. Accurate and efficient band gap predictions of metal halide perovskites using the DFT-1/2 method: GW accuracy with DFT expense. *Sci Rep.* 2017;7(1):14386.
- [10] Huang LY, Lambrecht WRL. Electronic band structure, phonons, and exciton binding energies of halide perovskites CsSnCl₃, CsSnBr₃, and CsSnI₃. *Phys. Rev. B.* 2013; 88:165203.

Conclusion générale

En utilisant la méthode du *premier-principes*, nous avons étudié les propriétés électroniques, structurales et magnétiques des pérovskites doubles Cs_2GeVX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Ces pérovskites se stabilisent en structure cubique au sein d'un état ferromagnétique. La structure de bande indique le caractère semiconducteur de ces alliages dont le gap allant de 2 à 3 eV, donc conviennent pour les applications optoélectroniques.

Des perspectives en vue en continuant à étudier d'autres propriétés physiques de ces halides comme les propriétés optiques ou encore thermoélectriques.